

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Recuperación de cobalto a partir del reciclaje de baterías ion-litio mediante el uso de biolixiviación y electroobtención

**Cobalt recovery from lithium-ion battery recycling using
bioleaching and electrowinning**

Natalia Estrada Ramírez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Minerales y Materiales
Medellín, Colombia

2020

Recuperación de cobalto a partir del reciclaje de baterías ion-litio mediante el uso de biolixiviación y electroobtención

Cobalt recovery from lithium-ion battery recycling using bioleaching and electrowinning

Natalia Estrada Ramírez

Tesis o trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos

Directora:

PhD., Luz Marina Ocampo Carmona

Codirector:

Ph.D., Marco Antonio Márquez Godoy

Líneas de Investigación:

Reciclaje de Materiales, biohidrometalurgia

Grupos de Investigación:

Ciencia y Tecnología de Materiales

Grupo de Mineralogía Aplicada y Bioprocesos (GMAB)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Minerales y Materiales

Medellín, Colombia

2020

Dedicatoria

*A mis padres Sergio y Sandra, a quienes amo
con la vida.*

Agradecimientos

A mi directora de tesis, la Ingeniera Química, MSc. y PhD. en Ingeniería Metalúrgica y de Materiales Luz Marina Ocampo, quien desde el principio me brindó su apoyo y confianza, y con franqueza me aconsejó y guió en este proceso.

A mi codirector, el Ingeniero Geólogo, MSc. y PhD. en Geología, quién desde su conocimiento se unió a esta causa, haciéndome explorar y apreciar un nuevo universo alternativo, el de las bacterias.

Al Ingeniero químico e Ingeniero de Minas y Metalurgia Juan Pablo Sánchez, con quién se realizó de la mano la recolección de las baterías, múltiples ensayos de las etapas experimentales, y quien además contribuyó positivamente en cada una de estas acciones.

A mis compañeros de los laboratorios, quienes me ayudaron y a quienes ayudé, y no solo de los laboratorios de biomineralogía y biohidrometalurgia, y corrosión, sino a todos aquellos que desde sus diferentes ubicaciones me ayudaron, a Andrés Medina en el laboratorio de suelos, y a Andrés Santacruz en el laboratorio de espectrometría de la UdeA.

Al grupo de investigación Ciencia y Tecnología de Materiales del Departamento de Minerales y Materiales de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, el cual tiene asociado el laboratorio de corrosión, instalaciones en las cuales se realizó la etapa inicial de desmantelamiento de las baterías y la etapa final de electroobtención de cobalto.

Al grupo de investigación en Mineralogía Aplicada y Bioprocesos del Departamento de Minerales y Materiales de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, el cual tiene asociado el laboratorio de biomineralogía y biohidrometalurgia, instalaciones en las cuales se realizó la etapa de biolixiviación al material catódico.

Resumen

De la misma forma en la que se recupera cobalto desde su fuente primaria (minería), es importante recuperarlo a partir de los residuos electrónicos que lo contienen, como las baterías ion-litio gastadas. Hasta el momento se ha probado que por medios bio es posible recuperarlo tanto desde el mineral como desde presas de relaves, sin embargo, la posibilidad de recuperarlo secundariamente a partir de baterías ion-litio gastadas, aunque ha sido explorada requiere más estudio. Con el fin de recuperar cobalto de esta forma se realizó una recolección de celdas de baterías ion-litio, dónde se obtuvo una mayoría de la marca Samsung de una referencia en particular. Estas baterías se procesaron para separar el material catódico, el cual posteriormente se caracterizó por ICP encontrándose un contenido de 9,64% en peso de cobalto. Luego se continuó con la etapa de biolixiviación en la que se realizó una reactivación de doce cepas de *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Af), cuatro de *Leptospirillum ferrooxidans* (Lf) y cinco de *Acidithiobacillus thiooxidans* (At), con las cuales se procedió a realizar un tamizado de cepas, al final de este se concluyó continuar con una biolixiviación en dos pasos. Para este fin se utilizó la cepa At ATCC 19377 en medio 9K y con azufre elemental como fuente de energía para producir el ácido biogénico en un primer paso, el cual, luego de haberse producido se filtró al vacío a 0,45 μm . En un segundo paso se utilizó el ácido biogénico para biolixiviar el material catódico proveniente de las baterías ion-litio, este proceso se realizó con el material catódico intacto y triturado, obteniéndose un porcentaje de lixiviación del 96,9% para el material catódico intacto y del 98,5% para el material catódico triturado, determinado por UV-vis. Finalmente se procedió a realizar la electroobtención del cobalto a partir de la solución madre de sulfato obtenida en la biolixiviación, la cual se realizó a temperatura ambiente y a 60°C, el depósito a temperatura ambiente fue más irregular, con una textura granosa y presentó un porcentaje de pureza del 77,87% Co, mientras que el depósito a 60°C resultó ser liso, regular y presentó un porcentaje de pureza del 84,01% Co, éstas se obtuvieron por FRX.

Palabras clave: baterías ion-litio, cobalto, reciclaje, ácido biogénico, biolixiviación, electroobtención, *Acidithiobacillus thiooxidans*.

Abstract

In the same way that cobalt is recovered from its primary source (mining), it is important to recover it from the electronic waste that contains it, such as spent lithium-ion batteries. So far, it has been proven that by bio means it can be recovered both from the mineral and from tailings dams, however, the possibility of recovering it secondarily from spent lithium-ion batteries, although it has been explored requires further study. In order to recover cobalt in this way, a lithium-ion battery cell gather was performed, where a majority was a particular reference of Samsung brand. These batteries were processed to separate the cathodic material, which was subsequently characterized by ICP finding a content of 9,64% by weight of cobalt. Then the bioleaching stage was continued in which a reactivation of twelve strains of *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Af), four of *Leptospirillum ferrooxidans* (Lf) and five of *Acidithiobacillus thiooxidans* (At) were carried out, with which a screennig was carried, at the end of this it was concluded to continue with a bioleaching in two-steps. For this purpose, the strain At ATCC 19377 was used in 9K medium and with elemental sulfur as a source of energy to produce the biogenic acid in a first step, which, after having been produced, was filtered under vacuum at 0,45 μm . In a second step, the biogenic acid was used to bioleach the cathode material from the lithium-ion batteries, this process was carried out with the cathode material intact and crushed, obtaining a leaching percentage of 96,9% for the intact cathode material and 98,5% for crushed cathodic material, determined by UV-vis. Finally, the electrowinning of cobalt was carried out from the sulfate pregnant solution obtained in bioleaching, which was performed at room temperature and at 60°C, the deposit at room temperature was more irregular, with a grainy texture and presented a percentage of purity of 77,87% Co, while the deposit at 60°C was smooth, regular and presented a purity percentage of 84,01% Co, purities were obtained by XRF.

Keywords: lithium-ion batteries, cobalt, recycling, biogenic acid, bioleaching, electrowinning, *Acidithiobacillus thiooxidans*

Contenido

	Pág.
Resumen.....	IX
Abstract.....	X
Lista de figuras.....	XIV
Lista de tablas.....	XVI
Capítulo 1 : Aspectos generales	17
1.1 Justificación.....	17
1.2 Objetivos	18
Objetivo general	18
Objetivos específicos	18
1.3 Introducción.....	18
1.4 Marco teórico	20
1.4.1 El cobalto.....	20
1.4.1.1 Características generales	20
1.4.1.2 Depósitos y reservas	21
1.4.1.3 Precio	23
1.4.1.4 Usos	24
1.4.2 Las baterías.....	24
1.4.2.1 Baterías primarias.....	25
1.4.2.2 Baterías secundarias	26
1.4.3 Reciclaje de baterías ion-litio	27
1.4.3.1 Mecánico/Mecanoquímico	27
1.4.3.2 Lixiviación.....	28
1.4.3.3 Biolixiviación	30
1.4.3.4 Extracción con solventes	31
1.4.3.5 Cementación	32
1.4.3.6 Métodos electroquímicos.....	32
1.4.3.7 Síntesis por tratamiento térmico	32
1.4.4 Industria del reciclaje de baterías ion-litio a nivel mundial	33
1.4.4.1 Proceso UMICORE.....	33
1.4.4.2 Proceso TOXCO.....	36
1.4.4.3 Proceso AEA	38
1.4.5 Normatividad asociada a la disposición y reciclaje de las baterías ion-litio	40
1.4.5.1 Artículos 8, 79 y 80 de la Constitución Política de Colombia.....	41
1.4.5.2 Convenio de Basilea.....	42
1.4.5.3 Decreto 4741 de 2005 y resolución 1362 de 2007	43

1.4.5.4	Ley 1672 de 2013.....	44
1.4.5.5	Resolución 1297 de 2010.....	44
1.4.5.6	Lineamientos técnicos para el manejo de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos.....	45
1.5	Bibliografía.....	46

Capítulo 2 : Recolección, preparación y caracterización de material catódico proveniente de baterías ion-litio gastadas..... 55

Resumen.....	55
Abstract.....	56
2.1 Introducción.....	56
2.2 Marco teórico.....	57
2.2.1 Óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) – LCO.....	58
2.2.2 Óxido de litio y manganeso (LiMn_2O_4) – LMO.....	59
2.2.3 Óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto (LiNiMnCoO_2) – NMC.....	59
2.2.4 Fosfato de litio y hierro (LiFePO_4) – LFP.....	60
2.2.5 Óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio (LiNiCoAlO_2) – NCA.....	61
2.2.6 Titanato de litio (Li_2TiO_3) – LTO.....	61
2.3 Materiales y métodos.....	62
2.3.1 Captación.....	62
2.3.2 Descarga.....	62
2.3.3 Desmantelamiento manual.....	63
2.3.4 Trituración.....	63
2.3.5 Clasificación y, curva granulométrica.....	63
2.3.6 Análisis composicional.....	64
2.4 Resultados y discusión.....	65
2.4.1 Captación.....	65
2.4.2 Descarga.....	66
2.4.3 Desmantelamiento manual.....	66
2.4.4 Trituración.....	68
2.4.5 Clasificación y curva granulométrica.....	68
2.4.6 Análisis composicional.....	71
2.4.6.1 Análisis por DRX.....	71
2.4.6.2 Análisis por ICP.....	73
2.5 Conclusiones y recomendaciones.....	73
2.6 Bibliografía.....	74

Capítulo 3 : biolixiviación de Co a partir de material catódico 77

Resumen.....	77
Abstract.....	78
3.1 Introducción.....	79
3.2 Marco teórico.....	79
3.2.1 <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> (Af).....	80
3.2.2 <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> (Lf).....	81
3.2.3 <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> (At).....	81
3.2.4 Otros microorganismos.....	82
3.3 Materiales y métodos.....	83
3.3.1 Reactivación de las cepas.....	83
3.3.2 Tamizado de cepas o screening y adaptación.....	84
3.3.3 Elección del método de biolixiviación (one-step/two-steps).....	85

3.3.4	Desarrollo del método de lixiviación	85
3.3.5	Evaluación de la solución madre	86
3.4	Resultados y discusión.....	87
3.4.1	Reactivación de las cepas	87
3.4.1.1	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> (Af)	88
3.4.1.2	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i> (Lf).....	89
3.4.1.3	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> (At).....	90
3.4.2	Tamizado de cepas o screening y adaptación	91
3.4.2.1	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> (Af)	92
3.4.2.2	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i> (Lf).....	94
3.4.2.3	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> (At).....	95
3.4.3	Elección <i>One-step/Two-steps</i>	96
3.4.4	Primer paso: fabricación de ácido biogénico con <i>At</i>	98
3.4.5	Segundo paso: ensayos formales de biolixiviación	101
3.4.6	Evaluación de la solución madre (% de lixiviación)	104
3.5	Conclusiones y recomendaciones	105
3.6	Bibliografía	105
 Capítulo 4 : Electroobtención de Co a partir de una solución madre de sulfuro conseguida bajo métodos biogénicos.....		111
	Resumen	111
	Abstract	112
4.1	Introducción.....	113
4.2	Marco teórico	113
4.3	Materiales y métodos	115
4.3.1	Configuración de la celda	115
4.3.2	Parámetros de depositación	115
4.3.3	Condiciones y ejecución de los ensayos de electroobtención	115
4.3.4	Características de los depósitos obtenidos	116
4.4	Resultados y discusión.....	116
4.4.1	Configuración de la celda	116
4.4.2	Parámetros de depositación	117
4.4.3	Electroobtención a temperatura ambiente.....	117
4.4.3.1	Condiciones y ejecución del ensayo a temperatura ambiente.....	117
4.4.3.2	Características del depósito obtenido a temperatura ambiente.....	120
4.4.4	Electroobtención a 60°C	121
4.4.4.1	Condiciones y ejecución del ensayo a 60°C	121
4.4.4.2	Características del depósito obtenido a 60°C	124
4.5	Conclusiones y recomendaciones	127
4.6	Bibliografía	127
 Capítulo 5 : Conclusiones y recomendaciones generales		129
5.1	Conclusiones.....	129
5.2	Recomendaciones.....	130
 Anexos		131
	Anexo I: Tipos de baterías primarias.....	131
	Anexo II: Tipos de baterías secundarias	137

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1:	Precio histórico del cobalto.....	23
Figura 1-2:	Esquema de una batería	25
Figura 1-3:	Diagrama de flujo reciclaje de baterías Umicore.	36
Figura 1-4:	Diagrama de flujo reciclaje de baterías TOXCO	38
Figura 1-5:	Diagrama de flujo reciclaje de baterías AEA.....	40
Figura 2-1:	Estructura y flujo iónico de una batería ion-litio	57
Figura 2-2:	Óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) – LCO.....	58
Figura 2-3:	Óxido de litio y manganeso (LiMn_2O_4) – LCO.....	59
Figura 2-4:	Óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto (LiNiMnCoO_2) – NMC	60
Figura 2-5:	Fosfato de litio y hierro (LiFePO_4) – LFP	60
Figura 2-6:	Óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio (LiNiCoAlO_2) – NCA	61
Figura 2-7:	Titanato de litio (Li_2TiO_3) – LTO.....	62
Figura 2-8:	Licadora industrial de 500W utilizada para triturar el material catódico.	63
Figura 2-9:	Configuración de mallas en la clasificación granulométrica.	64
Figura 2-10:	Batería ion-litio Samsung referencia 1ICP6/57/61.	65
Figura 2-11:	Descarga de celdas en solución de NaCl 5% p/v.	66
Figura 2-12:	Desmantelamiento batería ion-litio Samsung referencia 1ICP6/57/61.	67
Figura 2-13:	Material catódico intacto.....	67
Figura 2-14:	Material catódico triturado.	68
Figura 2-15:	Registro fotográfico del material catódico tamizado.....	69
Figura 2-16:	Curva granulométrica.	70
Figura 2-17:	Contenido de las mallas en lupa binocular	71
Figura 2-18:	Preparación de muestra para análisis.	72
Figura 2-19:	Espectro DRX para material catódico objeto de estudio.	72
Figura 2-20:	DRX Interpretación de las fases cristalinas del material catódico.	73
Figura 3-1:	Descripción cámara Neubauer improved.....	85
Figura 3-2:	Diagrama de flujo biolixiviación de cobalto a partir de material catódico.	87
Figura 3-3:	Curva de pH durante la activación de las cepas de <i>Af</i>	89
Figura 3-4:	Curva de E_h durante la activación de las cepas de <i>Af</i>	89
Figura 3-5:	Curva de pH durante la activación de las cepas de <i>Lf</i>	90
Figura 3-6:	Curva de E_h durante la activación de las cepas de <i>Lf</i>	90
Figura 3-7:	Curva de pH durante la activación de las cepas de <i>At</i>	91
Figura 3-8:	Curva de E_h durante la activación de las cepas de <i>At</i>	91

Figura 3-9:	Curva de pH durante el <i>screening</i> 0,5% de las cepas de <i>Af</i>	93
Figura 3-10:	Curva de E_h durante el <i>screening</i> 0,5% de las cepas de <i>Af</i>	93
Figura 3-11:	Curva de Biomasa durante el <i>screening</i> 0,5% de las cepas de <i>Af</i>	93
Figura 3-12:	Curva de pH durante el <i>screening</i> 0,5% de las cepas de <i>Lf</i>	94
Figura 3-13:	Curva de E_h durante el <i>screening</i> de las cepas de <i>Lf</i>	94
Figura 3-14:	Curva de Biomasa durante el <i>screening</i> 0,5% de las cepas de <i>Lf</i>	95
Figura 3-15:	Curva de pH durante el <i>screening</i> 0,5% de las cepas de <i>At</i>	95
Figura 3-16:	Curva de E_h durante el <i>screening</i> 0,5% de las cepas de <i>At</i>	96
Figura 3-17:	Curva de Biomasa durante el <i>screening</i> 0,5% de las cepas de <i>At</i>	96
Figura 3-18:	Ácido biogénico producido en 21 días	98
Figura 3-19:	Curva de pH durante la producción de ácido biogénico	99
Figura 3-20:	Curva de E_h durante la producción de ácido biogénico	99
Figura 3-21:	Curva de biomasa durante la producción de ácido biogénico	99
Figura 3-22:	Curva de sulfatos durante la producción de ácido biogénico	100
Figura 3-23:	Proceso de filtrado del ácido biogénico	100
Figura 3-24:	Ácido biogénico previo a la adición del material catódico	101
Figura 3-25:	Material catódico intacto y triturado	101
Figura 3-26:	Ácido biogénico con M.C.I. y M.C.T. en el día 0	102
Figura 3-27:	Curva de pH durante los ensayos formales	102
Figura 3-28:	Curva de sulfatos durante los ensayos formales	103
Figura 3-29:	Curva de cobalto durante los ensayos formales	103
Figura 3-30:	Solución madre de cobalto filtrada	104
Figura 3-31:	Complejo azul obtenido para la medición de cobalto	105
Figura 4-1:	Configuración de la celda	116
Figura 4-2:	Diagrama de Pourbaix de Co a temperatura ambiente	118
Figura 4-3:	Electroobtención de Co a temperatura ambiente	119
Figura 4-4:	Peso depositado real y teórico a temperatura ambiente	119
Figura 4-5:	Eficiencia de la corriente a temperatura ambiente	120
Figura 4-6:	Depósito generado a temperatura ambiente	121
Figura 4-7:	Diagrama de Pourbaix de Co a 60°C	122
Figura 4-8:	Electroobtención de Co a 60°C	123
Figura 4-9:	Peso depositado real y teórico a 60°C	124
Figura 4-10:	Eficiencia de la corriente a 60°C	124
Figura 4-11:	Depósito generado a 60°C	125
Figura 4-12:	Montaje en baquelita del depósito generado a 60°C	125
Figura 4-13:	Depósito generado a 60°C bajo el microscopio	126

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Principales tipos de depósitos de cobalto	22
Tabla 1-2: Producción y reservas mineras mundiales de cobalto.....	22
Tabla 1-3: Condiciones de lixiviación de Co a partir de baterías ion-litio.....	29
Tabla 1-4: Extracción con solventes de Co a partir de baterías ion-litio	31
Tabla 2-1: Datos de pasante/retenido acumulado en cada malla.....	68
Tabla 2-2: Tipos de cátodos comúnmente utilizados en las baterías ion-litio	71
Tabla 3-1: Antecedentes de recuperación de cobalto con <i>Af</i>	81
Tabla 3-2: Antecedentes de recuperación de cobalto con <i>Af</i>	82
Tabla 3-3: Cepas reactivadas	88
Tabla 4-1: Antecedentes: electroobtención cobalto en soluciones madre de sulfuro. 114	
Tabla 4-2: Electroobtención de Co a temperatura ambiente	119
Tabla 4-3: Electroobtención de Co a 60°C.....	123

Capítulo 1: Aspectos generales

1.1 Justificación

Un proceso biohidrometalúrgico se presenta como una alternativa que merece ser explorada para un fin de reciclaje, ya que las técnicas tradicionales que se usan para tratar las baterías gastadas (pirometalurgia e hidrometalurgia), derivan en altos consumos energéticos y bajas eficiencias, factores que resultan en altos costos, así como la subsecuente contaminación que estas técnicas representan [1]. Así entonces, se ubica el proceso biohidrometalúrgico (biolixiviación), como una alternativa económica y con buena eficiencia para el reciclaje de baterías ion-litio gastadas. Adicionalmente, mediante el uso de este tipo de tecnología, podría generarse un aporte desde el punto de vista del suministro de cobalto en el mundo, complementando el suministro primario de este metal, es decir reduciendo su demanda de origen mineral y alargando la vida útil de los yacimientos [2].

Estos métodos han sido estudiados específicamente para baterías ion-litio con resultados satisfactorios de disolución de cobalto, utilizando tanto bacterias como hongos [1], [2], [11], [3]-[10]. Entre las bacterias se encuentran: *Acidithiobacillus ferrooxidans* [1], [5], [10], [11], *Acidithiobacillus thiooxidans* [1], [2], [8], [10], [11], *Geobacter sulfurreducens* [6] y *Leptospirillum ferriphilum* [8]. Las bacterias acidófilas que se usan en este proyecto, como los son la *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans*, la cuales son autótrofas y aeróbicas, lo cual facilita su puesta en funcionamiento, con el fin de generar el agente lixivante que permita el reciclaje de las baterías ion-litio. De esta manera, las bacterias comenzarían generando un ambiente ácido, en el cual posteriormente se llevaría a cabo la lixiviación de los cátodos previamente recuperados de las baterías ion-litio.

La electroobtención constituye el paso final para conseguir el cobalto en calidad superior, para una solución base de sulfato que contiene los iones a depositar existen estudios

previos en los que se han logrado buenas eficiencias de corriente, y purezas del depósito de cobalto de entre el 95% y 100% [12]-[17], en estos estudios resalta el uso de electrodos de trabajo (cátodos) de acero inoxidable [12], [13], [15], [18], acero inoxidable-aluminio [16], aluminio-platino-carbono vítreo [14] y carbono vítreo [17], [19], así como electrodos auxiliares (ánodos) de plomo-antimonio [12], [18], titanio-iridio [13], platino [14], [19], plomo [16] y grafito [15], [17].

Así entonces, se encaminó este proyecto al estudio y determinación de los factores relevantes para una lixiviación exitosa por vías bio, así como la experimentación con algunas condiciones de trabajo para la electroobtención del cobalto, buscando finalmente dar un aporte la ciencia para que este material de origen secundario pueda usarse igual que el mismo de origen primario.

1.2 Objetivos

Objetivo general

Evaluar la recuperación de cobalto a partir de baterías ion-litio gastadas por medio de biolixiviación y posterior electroobtención.

Objetivos específicos

- Evaluar la biolixiviación de cobalto a partir de baterías ion-litio, mediante el uso de bacterias acidófilas del tipo *Acidithiobacillus ferrooxidans* (At), *Leptospirillum ferrooxidans* (Lf) y *Acidithiobacius thiooxidans* (At).
- Evaluar la recuperación de cobalto lixiviado, por medio de técnicas de electroobtención.
- Evaluar mineralógicamente los procesos de lixiviación y deposición de cobalto, mediante el uso complementario de diversas técnicas de caracterización.

1.3 Introducción

A nivel mundial se ha incrementado el interés en el destino adecuado de los residuos peligrosos que contienen metales pesados, residuos entre los que se encuentran las baterías ion-litio gastadas [20]. Los componentes de éstas, a pesar de ser necesarios para la tecnología que usamos diariamente porque la proveen de energía electroquímica,

permitiendo su funcionamiento [21], son contaminantes y, luego de su vida útil, la mayoría de estas celdas terminan en vertederos [22]. Evitar la acumulación de desechos de esta índole y suplir la demanda industrial del cobalto, son puntos que pueden ser cubiertos gracias a estudios como el presente, en el que se pretende hacer aportes sustentados experimentalmente, que contribuyan a suplir la demanda de cobalto, haciendo simultáneamente un aporte ambiental.

Las baterías ion-litio se utilizan como fuente de energía en vehículos eléctricos, computadoras portátiles y dispositivos móviles. La producción de este tipo de baterías se pronostica para 2025 en 400.000 t [10], y su vida útil es máximo 3 años o 1.000 ciclos de recarga [23], por lo cual las baterías ion-litio en desuso resultan ser un residuo abundante, que con la gestión adecuada es posible recolectar para su posterior reciclaje.

Así mismo desde la perspectiva extractiva se resalta la importancia de obtener cobalto a partir de fuentes secundarias, dada la situación actual en cuanto a la obtención de éste de forma primaria. La consecución tradicional de cobalto se liga mayormente a la extracción de níquel y cobre, actividades de las que se obtiene el 44% y 43% del cobalto que se comercializa [24]. Esto quiere decir que las fluctuaciones en precio de estos dos metales a los que se liga la mayoría del cobalto disponible en el mercado, afectan drásticamente su disponibilidad y costo, y podrían además representar una eventual escasez [25].

Desde la óptica social, el reciclaje de baterías ion-litio con la intención de obtener el cobalto tiene un gran aporte, debido las repercusiones de su explotación primaria especialmente en la república Democrática del Congo, de dónde proviene el 70% de la producción de cobalto que se usa en el mundo [26]. Del total que allí se explota, un 20% corresponde a minería artesanal con trabajo infantil involucrado [24], repercusiones inexistentes cuando se usan como proveedores de cobalto fuentes secundarias abundantes, como lo son las baterías ion-litio gastadas.

A propósito de la intención de este trabajo, es importante resaltar que ya existe el reciclaje a gran escala a de las baterías ion-litio dónde se gestiona la recuperación de varios de los metales contenidos en éstas, sin embargo, la pirometalurgia es el proceso en el que se basa esta actividad, lo cual implica un alto consumo energético [27], y la contaminación inherente asociada a este proceso, específicamente por sus emisiones gaseosas [28]. Por este motivo, este trabajo contempla el uso de la hidrometalurgia como proceso base,

siendo un método metalúrgico que por medio de la lixiviación (normalmente ácida) deja los metales de interés disponibles en solución para su posterior recuperación [29], ya sea por medios electrolíticos, precipitaciones químicas u otras técnicas que tomen como materia prima el medio acuoso en el que se encuentran los iones metálicos (solución madre).

La biolixiviación, que es el método hidrometalúrgico base elegido para el desarrollo de este trabajo, tiene algunas ventajas competitivas respecto a otros procesos, siendo la principal ventaja la favorabilidad económica [30] debido a que se obtienen mayores eficiencias de lixiviación de metales pesados [31] en comparación con el proceso pirometalúrgico tradicional e incluso con la oxidación a presión [32], además de tener pocos requisitos industriales para su aplicación [33]. Los microorganismos acidófilos son extremófilos que se desarrollan únicamente en pHs entre 0 y 4, y tienen la capacidad metabólica de generar un medio lixiviante ácido, únicamente transfiriéndose a un medio, y agregando una fuente de energía (comúnmente azufre elemental y/o hierro ferroso según el microorganismo) [34].

Los métodos de refinación final con base en una solución madre son variados, sin embargo, en este trabajo se eligió la electroobtención como método para beneficiar el producto final (cobalto metálico), esto con el fin de utilizar la solución madre como se obtuvo desde el proceso de biolixiviación, y verificar luego la pureza que se logra obtener sin realizar ningún proceso de refinación adicional, como la extracción con solventes que resulta ser altamente selectiva con el cobalto [35].

La biolixiviación y la electroobtención son entonces dos métodos con base hidrometalurgia que se complementan para aportar en el camino hacia métodos efectivos y sostenibles en el reciclaje de baterías ion-litio.

1.4 Marco teórico

1.4.1 El cobalto

1.4.1.1 Características generales

El Cobalto (Co) es un metal ferromagnético, correspondiente en la tabla periódica a los metales de transición, con una estructura hexagonal, número atómico 27, peso atómico

58,9332, punto de fusión 1,495°C, punto de ebullición 2.870°C, densidad de 8,9 g/cm³ y estados de oxidación +2 y +3, este elemento corresponde solo al 0,001% de la corteza terrestre [36].

El cobalto es un elemento esencial para los humanos, ya que resulta necesario para la formación de la vitamina B12 (hidroxocobalamina), que cataliza reacciones, como la síntesis de metionina, el metabolismo de purinas y folatos, y la formación de ácido metilmalónico en ácido succínico [37]. Sin embargo, es extremadamente tóxico en grandes cantidades, aunque también en bajas cantidades por exposición acumulativa [38], motivo por el cual puede dar lugar a diferentes afecciones. En la glándula tiroides: inhibición por cobalto de tirosina iodinasa, bocio y mixedema; en los pulmones: asma de cobalto y enfermedad de metales duros; en la piel: dermatitis alérgica de contacto [39]; en el corazón: miocardiopatía inducida por cobalto [37]; además de afectar el sistema inmune y ser potencialmente carcinógeno [39].

El cobalto no se encuentra puro en la naturaleza, no obstante, se tienen cerca de 30 minerales principales que contienen cobalto y más de un centenar que lo contienen secundariamente en pequeñas cantidades [40]. Los principales minerales de los que se extrae cobalto directamente son esmaltita: (Co,Ni)As₃, linnaeíta: Co₃S₄, cobaltita: CoAsS y glaucodot: (Co,Fe)AsS, pero la mayoría del cobalto comercial se obtiene como subproducto de la producción de otros metales [41]. Como característica adicional, el cobalto puede reemplazar a los metales de transición en múltiples minerales, sustituyendo en varios de ellos al hierro y al níquel [40].

1.4.1.2 Depósitos y reservas

Existen diversos tipos de mineralización en torno al cobalto, donde los más comunes son sulfuros, sulfosales, arseniuros y óxidos. Sin embargo, depósitos que tienen como producto secundario al cobalto, pueden tener concentraciones económicamente rentables como el caso de los depósitos lateríticos e hidrotermales [40]. Así entonces, hoy en día la producción de cobalto proviene en mayor proporción de la explotación industrial de otros metales: níquel y cobalto [25]. En la Tabla 1-1 pueden verse los diferentes tipos de depósitos de cobalto según su tenor.

Tabla 1-1: Principales tipos de depósitos de cobalto [40]

Tipo de depósito	Proceso genético de formación	Tenor típico, %	Ejemplos principales
Sedimento alojado	Los procesos diagenéticos en un entorno cercano a la costa o en una laguna salina convierten los sulfatos de agua de mar en sulfuros y concentran los elementos metálicos procedentes de los sedimentos.	0,1 – 0,4	Tenke Fungurume, República Democrática del Congo; Mt Isa, Australia.
Hidrotermal / vulcanogénico	Precipitación de minerales a partir de fluidos hidrotermales que pasan a través de la roca huésped.	0,1	Bou Azzer, Marruecos; Keretti, Finlandia.
Sulfuro magmático	Una fase de sulfuro líquido inmiscible se concentra en magmas. Esta fase recoge y concentra preferentemente elementos metálicos como el cobalto.	0,1	Noril'sk, Rusia; Sudbury, Ontario, Canada; Kambalda, Australia.
Laterita	La meteorización tropical provoca la descomposición de los silicatos de cobalto y los sulfuros en los cuerpos ultramáficos que causan el enriquecimiento de cobalto en las rocas residuales erosionadas.	0,05 – 0,15	Koniambo Massif, Nueva Caledonia.
Nódulos de manganeso y costras de cobalto	Las concreciones de óxido de ferromanganeso en el lecho marino se enriquecen en cobalto por extracción de agua de mar y fluidos de poro de los lodos.	Hasta 2,5	Ninguno actualmente con aprovechamiento económico.

China es el primer productor mundial de cobalto refinado, sin embargo, el mayor porcentaje de explotación de cobalto proviene de la República Democrática del Congo, país que también tiene la mayor cantidad de las reservas [26]. En la Tabla 1-2 puede verse el detalle de la producción mundial de cobalto durante el último año, así como las reservas mundiales de este preciado metal.

Tabla 1-2: Producción y reservas mineras mundiales de cobalto [26]

País	Producción minera 2019 (t)	Reservas (t)
Estados Unidos	500	55.000
Australia	5.100	1.200.000
Canadá	3.000	230.000

China	2.000	80.000
República Democrática del Congo	100.000	3.600.000
Cuba	3.500	500.000
Madagascar	3.300	120.000
Marruecos	2.100	18.000
Nueva Caledonia	1.600	-
Papúa Nueva Guinea	3.100	56.000
Filipina	4.600	260.000
Rusia	6.100	250.000
Sudáfrica	2.400	50.000
Otros Países	5.700	570.000
Total mundial (redondeado)	140.000	7.000.000

A estas reservas, pueden ser potencialmente sumadas miles de toneladas cada año, provenientes del reciclaje de baterías ion-litio, esto debido a la acelerada producción de este tipo de baterías, que se predice en 400.000 t para el año 2025, con un incremento de producción anual del 15%, la cuales tienen un contenido estimado de cobalto de entre el 5 y 15% [10].

1.4.1.3 Precio

El precio del cobalto varía con las condiciones del mercado del níquel y el cobre, y con las condiciones de oferta y demanda de su propio mercado. En la Figura 1-1 puede verse la fluctuación de su precio en la última década [42].

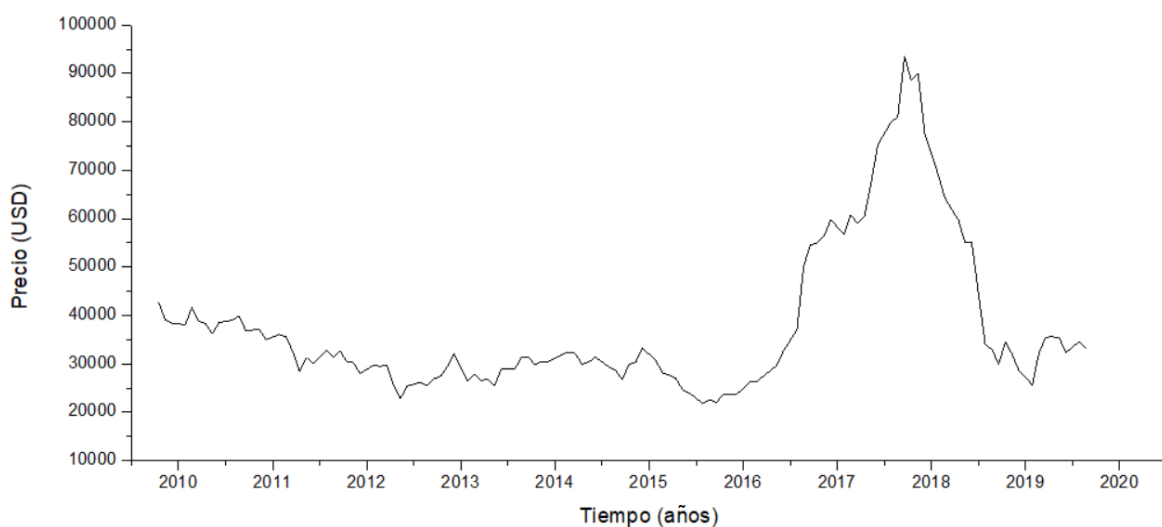


Figura 1-1: Precio histórico del cobalto [42]

Durante la primera mitad del 2019 el precio del cobalto disminuyó debido al exceso de oferta, por lo cual uno de los grandes productores del mundo decidió suspender la producción y hacer mantenimiento, siendo que después de este anuncio, los precios aumentaron y luego se estabilizaron durante el segundo semestre del 2019 [26].

1.4.1.4 Usos

El cobalto tiene una relación estrecha con la historia humana, su interés se remonta al año 2.000 a.C., época en la que se utilizó en forma de sales, generando color en cerámica, porcelana y vidrio [43]; sin embargo, su uso se extendió aún más a partir de la edad media cuando se comenzó a utilizar más ampliamente en esmaltes [44].

Posteriormente se descubrieron otras propiedades útiles para industrias como la armamentista o la aeroespacial, en la que se ha aprovechado su propiedad ferromagnética y su temperatura de Curie (que es bastante alta), motivo por el cual el cobalto no pierde su magnetismo fácilmente [24]. En la década de 1920 se descubrió además que el cobalto se une al carburo de tungsteno en una sustancia dura, y dio inicio a una era en la que se comenzó a usar el comúnmente llamado "metal duro" en una variedad de importantes industrias como la de herramientas, produciéndose piezas y brocas para taladros de alta velocidad, y también utensilios de corte [37].

Actualmente, el cobalto se ha vuelto un componente fundamental de las baterías ion-litio, tomando un prestigioso lugar en el mercado en tiempo récord, ya que otorga a las baterías, características de buen rendimiento, alta energía y bajo peso específico [20].

1.4.2 Las baterías

Una batería es un artefacto que consta de una o más celdas electroquímicas con conexiones externas [45]. Estos dispositivos convierten directamente la energía química contenida en sus materiales activos en energía eléctrica por medio de una reacción redox. En el caso de un sistema recargable, la batería se recarga mediante una inversión del proceso. Este tipo de reacción implica la transferencia de electrones de un material a otro a través de un circuito eléctrico. En una reacción redox no electroquímica, como la oxidación o la quema, la transferencia de electrones se produce directamente y solo está involucrado el calor. Como la batería convierte electroquímicamente la energía química en

energía eléctrica, no está sujeta, como lo están los motores de combustión o de calor, a las limitaciones del ciclo de Carnot dictadas por la segunda ley de la termodinámica. Las baterías, por lo tanto, son capaces de tener mayores eficiencias de conversión de energía [46]. Así entonces, las baterías, o unidades electroquímicas tienen ventajas como la obtención de la energía de forma directa [47].

La unidad electroquímica o celda de la batería, consta de tres componentes principales [46], los cuales se explican a continuación: y se muestran en la Figura 1-2.

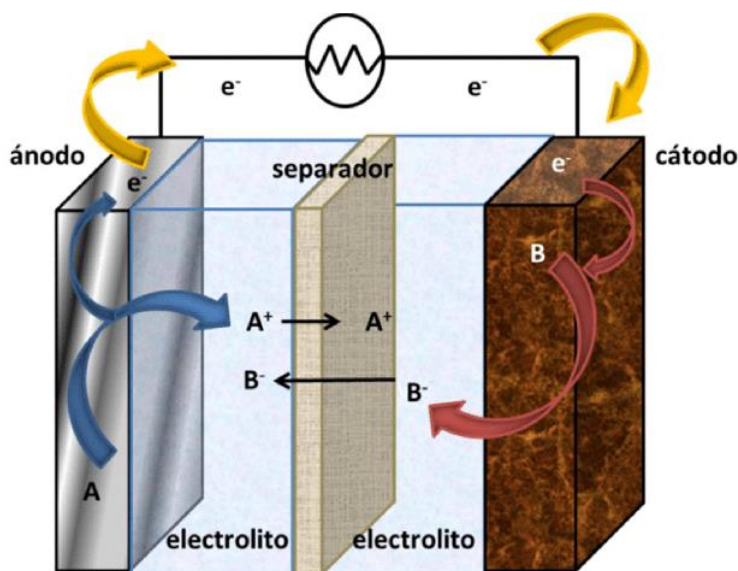


Figura 1-2: Esquema de una batería [48]

1. El ánodo o electrodo negativo: es el electrodo reductor o de combustible, que cede electrones al circuito externo y se oxida durante la reacción electroquímica.
2. El cátodo o electrodo positivo: es el electrodo oxidante, que acepta electrones del circuito externo y se reduce durante la reacción electroquímica.
3. El electrolito: es el conductor iónico, que proporciona el medio para la transferencia de carga, como iones, dentro de la celda entre el ánodo y el cátodo. El electrolito es típicamente un líquido, como agua u otros solventes, con sales disueltas, ácidos o álcalis para impartir conductividad iónica. Algunas baterías usan electrolitos sólidos, que son conductores iónicos que funcionan a la temperatura de operación de la celda.

1.4.2.1 Baterías primarias

Estas baterías no pueden recargarse eléctrica de manera fácil o efectiva y, por lo tanto, se descargan una vez y se desechan. Muchas celdas primarias en las que el electrolito está

contenido por un material absorbente o separador, es decir que no hay electrolito libre o líquido, se denominan "celdas secas" [46].

La batería principal es una fuente de energía práctica, usualmente económica y liviana, se utiliza en dispositivos electrónicos y eléctricos portátiles, iluminación, equipos fotográficos, juguetes, respaldo de memoria y una gran cantidad de otras aplicaciones [46]. Las ventajas generales de las baterías primarias son una buena vida útil, alta densidad de energía a velocidades de descarga bajas a moderadas, poco mantenimiento, si es que lo hay, y facilidad de uso [46]. Sin embargo, también existen baterías primarias grandes, de alta capacidad, que se utilizan en aplicaciones militares, señalización, energía de reserva, etc. [46]. La gran mayoría de las baterías primarias son las familiares baterías de botón plano y cilíndrica de una sola celda o baterías multicelda que usan estas varias celdas como sus componentes [46].

Existen diferentes tipos de baterías secundarias, las cuales se explican en el Anexo I.

1.4.2.2 Baterías secundarias

Estas baterías se pueden recargar eléctricamente después de la descarga, pasando corriente a través de ellas en la dirección opuesta a la de la corriente de descarga. Son dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica y se conocen también como "baterías de almacenamiento" o "acumuladores" [46].

Las aplicaciones de las baterías secundarias se dividen en dos categorías principales [46], dependiendo de sus usos:

1. Se usa como un dispositivo de almacenamiento de energía, generalmente conectada y cargada eléctricamente por una fuente de energía principal y entregando su energía a la carga según la demanda. Ejemplos de esto, son los sistemas automotrices y aeronavales, las fuentes de energía de emergencia sin fallas y en espera (UPS), los vehículos eléctricos híbridos y los sistemas de almacenamiento de energía estacionaria (SES) para la nivelación de carga de servicios eléctricos [46].
2. Se usa o se descarga esencialmente como batería primaria, pero se recarga después del uso, en lugar de desecharse. Estas se usan en dispositivos electrónicos de consumo portátiles, herramientas eléctricas, vehículos eléctricos, entre otros. Se usan

esencialmente para ahorrar costo y en aplicaciones que requieren flujos de energía que exceden la capacidad de las baterías primarias [46].

Las baterías secundarias se caracterizan (además de su capacidad de recarga) por su alta densidad de potencia, alta velocidad de descarga, curvas de descarga planas y buen rendimiento a baja temperatura. Sus densidades de energía son generalmente más bajas que las de las baterías primarias. Su retención de carga también es más pobre que la de la mayoría de las baterías primarias, aunque la capacidad de la batería secundaria que se pierde en reposo se puede restaurar mediante la recarga [46].

Algunas baterías, conocidas como "recargables mecánicamente", se "recargan" mediante la sustitución del electrodo descargado o agotado, generalmente el ánodo de metal, por uno nuevo [46].

Existen diferentes tipos de baterías secundarias, las cuales se explican en el Anexo II.

Este trabajo, trata específicamente con baterías ion-litio recargables, las cuales se explican en detalle en el Capítulo 2.

1.4.3 Reciclaje de baterías ion-litio

Se han implementado experimentalmente diversas técnicas para el reciclaje de este tipo de baterías, las cuales a menudo se complementan entre sí, es decir que se utilizan varios de estos métodos combinados con el fin de obtener uno o varios componentes contenidos en éstas, tales como el cobalto, producto en el cual se enfoca este trabajo. Entre las técnicas que se han utilizado están la lixiviación, biolixiviación, cementación, síntesis, métodos electroquímicos, extracción con solventes, así como diversas técnicas mecánicas y químicas. Todas ellas, tienen ventajas y desventajas a la hora de ser implementadas, pero las desventajas de algunos métodos a menudo se compensan con las ventajas de otros con los que pueden complementarse. A continuación, se explican brevemente algunas de las técnicas.

1.4.3.1 Mecánico/Mecanoquímico

Estos métodos son los principales para el pretratamiento de este tipo de baterías aquí se combina trituración, molienda, tamizado y separación física que puede ser por densidades,

utilizando flotación, aire, e incluso propiedades magnéticas, esto es supremamente importante ya que es un requisito para realizar procesos posteriores de purificación como la lixiviación [49].

Los métodos mecánico y mecanoquímico, presentan una opción de pre-concentración o concentración realizando procesos de alto impacto como la molienda acompañada de reactivos añadidos que favorecen la generación de nuevos compuestos que otorgan una facilidad posterior uso o refinación, el uso de estos procesos puede simplificar la consiguiente lixiviación y evitar la generación de residuos en estos procesos [50]. Por ejemplo, en ciertas moliendas con PVC se han logrado recuperaciones del 90% de cobalto y hasta el 100% del litio proveniente de las baterías ion-litio gastadas, esto gracias a la transformación del cloro aportado por medio del PVC a cloruros que forman compuestos con estos metales [20], [51].

1.4.3.2 Lixiviación

Dentro de este campo se han realizado una cantidad significativa de investigaciones en las cuales se utilizan diversos reactivos de lixiviación, por supuesto con diferentes resultados asociados según las otras condiciones controlables que hayan sido tenidas en cuenta, en ocasiones las investigaciones se hicieron sobre composiciones químicas analíticas equivalentes a las composición de las baterías ion-litio, sin embargo en la mayoría de los casos se utilizó la composición proveniente de la batería [21], [52]-[71].

La lixiviación es el método hidrometalúrgico por excelencia y recientemente se ha considerado como la tecnología preferida para el reciclaje de baterías ion-litio gastadas, siendo este un proceso más controlable que por ejemplo la pirometalurgia, al mismo tiempo es el primer paso cuando se pretende completar la refinación del metal con otros métodos como extracción por solventes o precipitación química, y por esto es una fase crítica en el proceso de reciclaje de los metales provenientes de fuente secundarias como ésta [52]. Así entonces, las investigaciones que se han hecho no solo se han centrado en el uso de ácidos fuertes de grado analítico o de compuestos alcalinos, sino que se ha incursionado también en el uso de ácidos orgánicos, apuntando a evitar emisiones nocivas como Cl_2 , SO_x y NO_x sin embargo el sólo uso de los ácidos orgánicos no logra una lixiviación eficiente, y todavía deben ser ayudados por peróxido de hidrógeno: H_2O_2 como agente reductor, no

obstante cada uno de estos avances apunta hacia la creación de un proceso más benigno con el medio ambiente, y al mismo tiempo a un costo más accesible [66].

En la Tabla 1-3, pueden verse los reactivos utilizados exitosamente y sus porcentajes de cobalto lixiviado asociado, así como las condiciones generales en las que se realizaron dichos ensayos. De la misma forma puede verse que la aplicación de ácidos orgánicos con el objetivo de lixiviar ha funcionado muy bien con disoluciones entre el 81 y 95% llegando a igualar a los ácidos comúnmente utilizados [63], [64], [66], [68] sin embargo, es importante resaltar que en el caso en el que el jugo de la fruta cítrica “lemon hill” fue utilizado, éste actuó como agente lixiviante y reductor al mismo tiempo, ya que su composición contenía ácidos cítrico y málico que lixiviaron, y ácido ascórbico y flavonoides que redujeron [66], en este sentido puede considerarse esta alternativa como altamente viable, gracias a la economía que representa. Las temperaturas normalmente utilizadas varían entre los 60 y los 90°C, ya que bajo estas temperaturas la cinética mejora, en general los experimentos de lixiviación revisados manejan una agitación entre los 300 y los 500 rpm siendo más común 300 rpm, dado que a menudo la disolución no cambia mucho más arriba de esta agitación. Los porcentajes de lixiviación de cobalto superan el 90% en la mayoría de los casos, y a la vez que este porcentaje aumenta, también lo hace el porcentaje de lixiviación de litio, siendo en la mayoría de los casos superior a la lixiviación de cobalto, frecuentemente el litio alcanza el 100% de lixiviación.

Tabla 1-3: Condiciones de lixiviación de Co a partir de baterías ion-litio
(Adaptada de [21], [52]- [71])

Agente Lixiviante	Agente Reductor	Condiciones				% Lix. Co	Año	Ref
		Temp.	Tiempo	Agitación	Rel. S/L			
Amoníaco / Sulfato de amonio	Sulfito de sodio	353°K	300 min	300- 500 rpm	10 g/l	88,4%	2017	[52]
Ácido cítrico	Peróxido de hidrógeno	60°C	2 h	Agitación ultrasónica	30 g/l	81,0%	2017	[63]
Ácido sulfúrico	Metabisulfito de sodio	60°C	0,5 h	400 rpm	5 l/kg	90,0%	2017	[65]
Componentes de jugo de frutas cítricas: ácido cítrico, ácido málico	Componentes de jugo de frutas cítricas: ácido ascórbico y flavonoides	90°C	50 min	-	50000 mg/l	94,0%	2017	[66]
Ácido fosfórico	Peróxido de hidrógeno	363°K	60 min	300 rpm	8 g/l	99,0%	2017	[67]

Ácido iminodiacético, ácido maleico, ácido ascórbico	Ácido oxálico	80°C	1 h	-	-	90,0% - 95,0%	2016	[68]
Glicina	Ácido ascórbico	80°C	6 h	-	-	95,0%	2016	[69]
Ácido tartárico	Ácido ascórbico	80°C	3-4 h	-	-	100%	2016	[70]
Ácido clorhídrico	-	60-80°C	90 min	300 rpm	50 g/l	100%	2016	[71]
Ácido clorhídrico	-	-	-	-	0,39 g/l	72,6%	2016	[53]
Ácido succínico	Peróxido de hidrógeno	70°C	40 min	-	15 g/l	100%	2015	[54]
Ácido oxálico	Ácido oxálico	95°C	150 min	400 rpm	15 g/l	97,0%	2015	[55]
Ácido sulfúrico	Bisulfito de sodio	368°K	4 h	500 rpm	20 g/l	96,4%	2015	[55]
Ácido clorhídrico	-	90°C	18 h	350 rpm	5% (p/v)	100%	2014	[57]
Ácido sulfúrico	Peróxido de hidrógeno	65-70°C	2 h	-	-	88,0%	2014	[58]
Ácido sulfúrico	Peróxido de hidrógeno	60°C	2 h	300 rpm	33 g/l	96,3%	2012	[59]
Oxalato	Peróxido de hidrógeno	80°C	120 min	-	50 g/l	97,0%	2012	[60]
Ácido sulfúrico	Tiosulfato de sodio	90°C	3 h	-	15:1 L:S	100%	2012	[61]
Ácido ascórbico	Ácido ascórbico	70°C	20 min	300 rpm	25 g/l	94,8%	2012	[62]
Ácido cítrico	Peróxido de hidrógeno	90°C	30 min	300 rpm	20 g/l	90,0%	2010	[64]
Ácido sulfúrico	Peróxido de hidrógeno	60°C	1 h	300 rpm	100 g/l	99,0%	2010	[21]

1.4.3.3 Biolixiviación

En el área metalúrgica, la biolixiviación ha ganado atención, y se ha venido aplicando cada vez más en el reciclaje de metales provenientes de las baterías ion-litio; este método, de origen biológico, utiliza el proceso metabólico de hongos y bacterias para lograr lixiviar elementos como el Co y el Li [72]. Para la biolixiviación de cobalto y otros metales a partir de las baterías ion-litio, se han utilizado varias bacterias acidófilas resultando frecuente el uso de *Acidithiobacillus ferrooxidans* [4]-[6], [73]. Así mismo, se han usado hongos cuyas actividades fúngicas propician la lixiviación metálica, así como *Aspergillus niger*, *Penicillium simplicissimum*, *Penicillium chrysogenum*, etc [8].

Se ha informado que los procesos biohidrometalúrgicos han ido reemplazando gradualmente los hidrometalúrgicos, debido a su mayor eficiencia, menores costos y pocos

requisitos industriales [4]. En el Capítulo 3 se explica a profundidad el método de biolixiviación aplicado al reciclaje de baterías ion-litio, ya que éste se llevó a cabo en la presente investigación.

1.4.3.4 Extracción con solventes

La extracción con solventes ha sido ampliamente utilizada para la separación selectiva de metales valiosos provenientes de las baterías ion-litio obteniéndose la mayor tasa de recuperación (99,99%) [74], [75] y un bajo consumo energético. La selección apropiada de los parámetros del proceso, tales como el tipo de extractante, la concentración de los extractantes, la relación de fase orgánica a acuosa, y la composición de las fases puede variarse para alcanzar la extracción y separación selectiva [74]. Éste proceso suele ser descrito como el más apropiado para una purificación eficiente [49].

Los reactivos utilizados exitosamente como extractantes solventes y sus porcentajes de cobalto disuelto asociado son los siguientes encontrarse en la Tabla 1-4. La extracción por solventes tiene la capacidad de refinar sin cambios operativos significativos en los procesos hidrometalúrgicos, contando con condiciones similares de operación a la lixiviación [33], lo cual hace de este procedimiento una opción aplicable en complemento a otras ya realizadas, por ejemplo, posterior a la lixiviación y previo a la electrodeposición.

Tabla 1-4: Extracción con solventes de Co a partir de baterías ion-litio

Adaptada de [74]-[80]

Extractante utilizado	% Co	Año	Ref
Cyanex 301	98,0%	2017	[74]
PAN	100,0%	2017	[75]
D2EHPA	-	2017	[76]
Versatic 10, LIX63, TBP	99,0%	2016	[77]
D2EHPA	99,9%	2016	[78]
D2EHPA, Cyanex 272, TBP	95,0%	2016	[79]
DP-8R, Exxsol D100	98,0%	2011	[80]

1.4.3.5 Cementación

La cementación se logra a altas temperaturas y por medio de la afinidad del elemento de interés con otro elemento. Es la forma de eliminar de un proceso las impurezas, en este caso el metal de interés se manipula como una impureza, lo cual resulta en un concentrado del metal de interés [81]. Se han realizado ensayos en los que el cobalto se trata como una impureza, y se utiliza para el proceso de cementación polvo de zinc en alto exceso estequiométrico, activadores (como cobre o arsénico) y un aumento de temperatura en la solución, así se obtienen cementaciones de CoAs [82].

1.4.3.6 Métodos electroquímicos

Normalmente se llevan a cabo después de un proceso hidrometalúrgico (lixiviación/biolixiviación) e incluso después de un procedimiento de extracción por solventes, y resulta crucial para la producción de metales en calidad superior. Los iones que pueden ser depositados, pueden provenir de soluciones base o soluciones madre de diferentes indoles, la depositación depende de factores como el potencial aplicado, el cual tiene incidencia en la composición y morfología del depósito [83], sin embargo, también han resultado importantes los aditivos, que influyen en el crecimiento y estructura de los depósitos [12].

El proceso electroquímico puede recuperar y enriquecer Co y Li sin introducir nuevas impurezas y contaminación, obteniéndose así productos de alta pureza, éste es un método relativamente respetuoso con el medio ambiente, sin embargo, los métodos electroquímicos consumen mucho tiempo y energía, lo que limita su amplia aplicación en la industria [72]. En el Capítulo 4 se explica a profundidad el método electroquímico (electroobtención) aplicado al reciclaje de baterías ion-litio, ya que éste se llevó a cabo en la presente investigación.

1.4.3.7 Síntesis por tratamiento térmico

La investigación sobre la síntesis de productos de Co y Li de alto valor por medio de tratamientos térmicos ha atraído la atención de los investigadores, además, en la actualidad, el tratamiento térmico se usa ampliamente en la industria para sintetizar productos de cobalto/litio de alto valor agregado; sin embargo, los gases residuales

generados en el proceso necesitan un tratamiento adicional con un equipo de protección ambiental adecuado [72]. En procesos experimentales realizados previamente se ha sintetizado Co_3O_4 cristalino, por medio de un procedimiento típico de síntesis: calentamiento de la muestra de 180°C para obtener un precursor de pirolisis, luego se calentaron a 450 , 600 y 750°C , después se prepararon con alcoholes y se calentaron a 650 y 350°C , finalmente se evaluaron las propiedades electroquímicas de un ánodo de Co_3O_4 en células de ion-litio, el Co_3O_4 sintetizado demostró una alta capacidad de almacenamiento y una vida útil prometedora como material de electrodo para baterías ion-litio [84].

1.4.4 Industria del reciclaje de baterías ion-litio a nivel mundial

El reciclaje de este tipo de baterías, puede abordar tantas técnicas como puedan pensarse, pasando por métodos químicos, mecánicos, pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos, biometalúrgicos, electrometalúrgicos, ultrasónicos, e incluso la combinación de todos o algunos de ellos [72]. Sin embargo, existen métodos bien conocidos, y actualmente aplicados en la industria como son los procesos Umicore y Toxco, y otros ampliamente aceptados, y que han sido el fundamento de otras investigaciones, como el proceso AEA Technology.

1.4.4.1 Proceso UMICORE

Es un proceso mecánico e hidrometalúrgico desarrollado por la compañía UMICORE AG & Co, siendo uno de los líderes mundiales del mercado en el reciclaje y el refinado de flujos de residuos complejos que contienen metales preciosos y otros metales no ferrosos. En septiembre de 2011, Umicore lanzó una planta de reciclaje de baterías en Hoboken (Bélgica), que además del tratamiento simultáneo de las baterías de iones de litio y NiMH, es un proceso que puede manejar varios otros tipos de baterías, como las baterías alcalinas primarias. La tecnología fundamental es el proceso pirometalúrgico de un solo horno con posterior refinamiento hidrometalúrgico de Ni y Co [85].

Comenzar el proceso de reciclaje con un paso pirometalúrgico es beneficioso porque elimina la necesidad de descargar cada celda antes de ingresar al proceso de reciclaje. Después de desmontar los módulos de las baterías en las instalaciones de Umicore en Hanau (Alemania), las celdas de la batería se mezclan con pequeñas cantidades de coque,

agentes reductores, como Al y Zn metálicos, y formadores de escoria. La proporción de las celdas es, como máximo, de 50% en peso. Posteriormente, esta mezcla se introduce en un horno de eje vertical que entra en la denominada "zona de precalentamiento" en la que la temperatura de la mezcla no supera los 300°C, un aumento lento de la temperatura permite que el electrolito se evapore lentamente y, por lo tanto, reduce el riesgo de explosiones al mínimo [85].

En la segunda zona, la "zona de pirolización de plásticos", la temperatura se eleva hasta 700°C, por lo que los componentes plásticos y aglutinantes de las celdas se funden, descomponen y se evaporan parcialmente. La energía liberada por la incineración parcial de los gases de pirólisis producidos anteriormente contribuye al proceso de calentamiento. Posteriormente, los gases calientes se elevan a la "zona de precalentamiento", se enfrían y se alimentan junto con los vapores de electrolitos a una cámara de postcombustión en la que se queman por completo bajo una atmósfera con alto contenido de oxígeno [85].

Para evitar la condensación, la temperatura del gas en la parte superior del eje debe mantenerse lo suficientemente alta, lo cual se logra mediante el suministro de energía de una antorcha de plasma. Adelante de la entrada a la cámara de postcombustión, la temperatura de los gases aumenta por encima de 1.150°C a través de una antorcha de plasma adicional, que aumenta la entalpía de gas con un aumento limitado del volumen de gas. En esta etapa es posible capturar productos halogenados inyectando productos a base de Ca o Na a través de la antorcha. Después de la combustión posterior, los gases se enfrían inmediatamente por debajo de 300°C para evitar la formación de dioxinas y furanos, sin embargo, se instala la purificación clásica de gases de combustión para su posterior tratamiento [85].

En la tercera zona, "la zona de fundición y reducción", se inyecta un flujo regulado de aire caliente y enriquecido opcionalmente con oxígeno a través de toberas en la parte inferior del horno. El desperdicio de batería restante se transforma en dos fracciones: una capa de escoria que consiste en Al, Si, Ca y Fe y una aleación que contiene principalmente Cu, Co y Ni y Fe residual, estas fracciones se golpean continua o regularmente como material granulado a una temperatura entre 1.200 y 1.450°C, dependiendo de la cantidad presente de aluminio en la carga [85].

La energía de oxidación de Al a Al_2O_3 podría ser suficiente para fundir todos los demás productos sin un calentamiento adicional, lo que hace que el proceso sea autosuficiente. Como el Fe no es deseable en el proceso de refinación posterior, su afinidad ligeramente mayor a la oxidación que el Ni y el Co, se explota ajustando el potencial redox de la masa fundida. La cantidad del agente reductor agregado en la alimentación está regulada, además, la escoria rica en SiO_2 es útil para capturar grandes cantidades de FeO y, por lo tanto, para facilitar una mayor oxidación del Fe, en esta etapa, la escoria está abandonando el proceso de reciclaje sin más refinamiento como sustituto de grava en la industria del hormigón. En el proceso, el Li también termina en la escoria como Li_2O y se pierde [85].

La fracción de aleación contiene principalmente metales valiosos, como Co, Ni, Cu y Fe residual, y para su refinamiento hidrometalúrgico, esta fracción se transporta a una planta. La primera etapa del proceso de refinación es la disolución de la aleación en ácido sulfúrico que resulta en la formación oxidativa de sales de sulfato. A continuación, se elimina el Cu de la solución por precipitación de CuS y Cu_2S utilizando SO_2 a temperaturas elevadas. Posteriormente, el hierro residual puede precipitarse ajustando el pH de la solución y la solución libre de hierro se bombea a la etapa de extracción con solvente Ni/Co [85].

Actualmente, el uso de ácidos fosfónicos es la opción más atractiva para la extracción con solvente de cobalto a partir de soluciones de sulfato, a escala industrial se usan los extractantes conocidos comercialmente como CYANEX 272® o LIX 272® con una concentración típicamente extractante de 10-25% en volumen. Así entonces, en el proceso de reciclaje, la solución que contiene Co y Ni se bombea a un mezclador-sedimentador, en el cual el extractor orgánico se agrega a la solución acuosa. Las fases se mezclan juntas formando una emulsión seguida de una etapa de sedimentación inactiva. En esta etapa, la fase dispersa se separa en fases orgánicas que contienen Co y que contienen Ni, un segundo mezclador-sedimentador está conectado aguas abajo para agotar la fase orgánica rica en Co al mezclar con una solución concentrada de HCl fuerte, el Co se transfiere nuevamente a la fase acuosa como CoCl_2 y la fase orgánica libre de Co se usa nuevamente en la etapa de extracción. La solución de CoCl_2 se inyecta en un horno de calcinación, donde reacciona con oxígeno a alta temperatura a Co_2O_3 [85].

En el siguiente paso, el Co_2O_3 y el Li_2CO_3 se introducen en un horno rotatorio, en el que reaccionan al producto final: LiCoO_2 , este compuesto se puede utilizar para procesar

nuevos materiales catódicos; por otra parte, la fase acuosa que contiene Ni se separó en el primer mezclador-sedimentador y posteriormente se alimentó a un reactor de mezcla, aquí, el pH se incrementa mediante la adición de NaOH, por lo que se precipita Ni(OH)_2 sólido y se vuelve a procesar para obtener nueva materia prima para baterías [85].

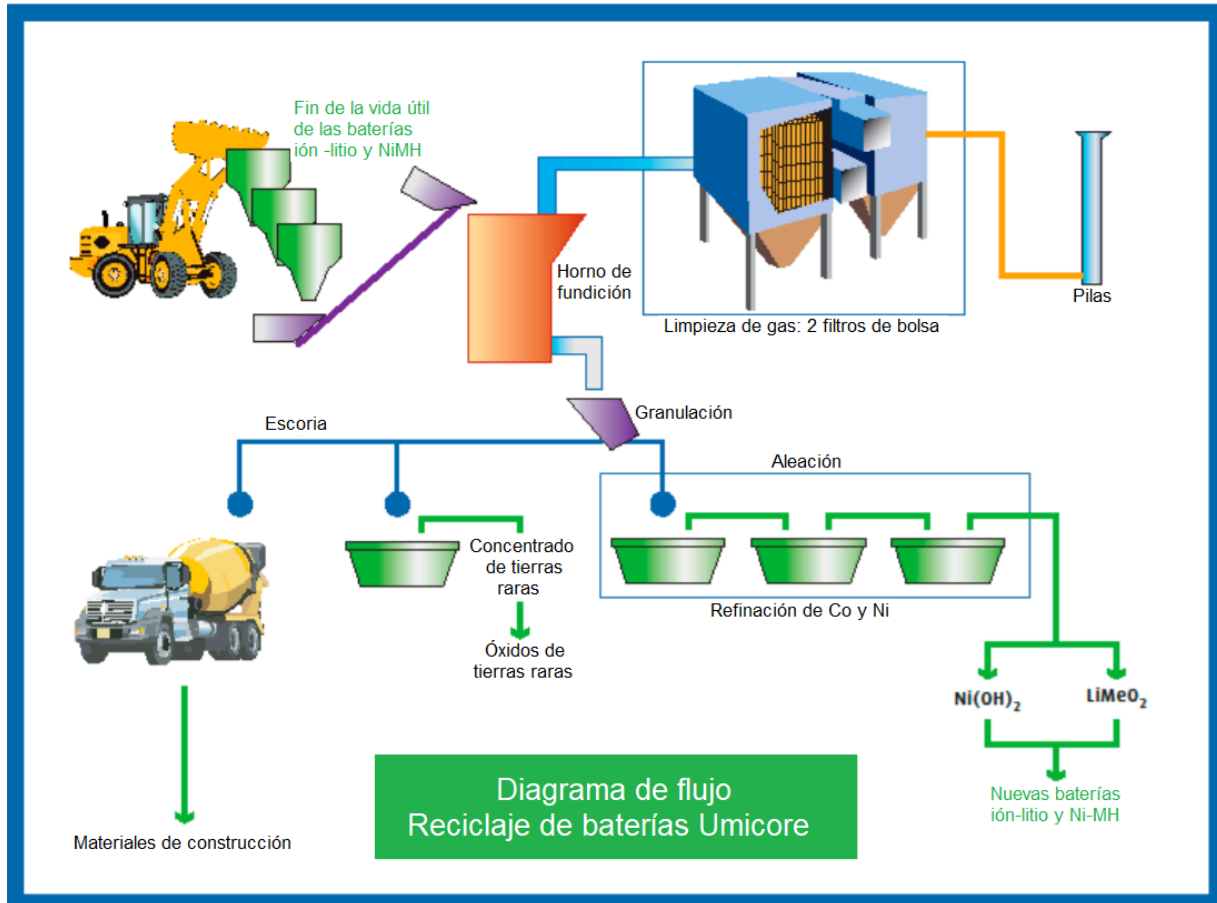


Figura 1-3: Diagrama de flujo reciclaje de baterías Umicore [86].

1.4.4.2 Proceso TOXCO

Es un proceso mecánico e hidrometalúrgico desarrollado por TOXCO Inc. [85].

Antes de ingresar al proceso, el potencial reactivo de las baterías gastadas, se reduce mediante enfriamiento criogénico con nitrógeno líquido, lo que hace que el proceso de trituración sea seguro, ya que se evitan los cortocircuitos debido a la congelación del electrolito y, por lo tanto, no conductor. Después de enfriarse a aproximadamente -160°C , las celdas se trituran en trozos pequeños y se alimentan a un separador magnético que

elimina la fracción de acero. El material triturado restante se sumerge en una salmuera de litio de pH alto, la cual se recircula desde un paso posterior del proceso [85].

La mezcla líquida de material triturado y salmuera de litio se muele aún más, en húmedo, mediante un molino de *hammer* para separar los colectores de los materiales activos, que se lavan de la solución. Posteriormente, las partículas trituradas son deshidratadas por una prensa de tornillo, trituradas nuevamente y alimentadas a una mesa agitadora, que separa los metales y los plásticos. La fracción metálica se envía a una mayor separación y reutilización, y la solución de salmuera fría que contiene materiales activos se transfiere a un tanque, en el que se calienta y los materiales activos se neutralizan y se pasan por un filtro-prensa, separando los materiales activos como una mezcla en forma de torta, que no pueden reciclarse en este proceso (sin embargo, este material podría alimentarse al proceso Umicore) [85].

La solución de salmuera de litio filtrada se transfiere a un tanque aguas abajo, del cual se recircula parcialmente al proceso de trituración anterior o se transfiere a un tanque de mezcla siguiente en el que el litio se precipita como Li_2CO_3 mediante la adición de Na_2CO_3 y el producto insoluble se deshidrata en un filtro prensa adicional. Para una mayor refinación, el Li_2CO_3 se somete a una disolución posterior en ácido sulfúrico. La torta del filtro se coloca en una celda electrolítica híbrida, que se separa en un compartimento ácido y básico mediante una membrana conductora de Li^+ . El compartimento ácido está lleno de ácido sulfúrico suave, mientras que el compartimento básico está lleno de LiOH , si el Li_2CO_3 se disuelve en ácido sulfúrico, los iones Li^+ pueden pasar a través de la membrana mientras los aniones son repelidos. El LiOH se puede usar para ajustar el pH de la solución de proceso de salmuera mencionada en los pasos anteriores. La solución concentrada de LiOH se deshidrata o se convierte en Li_2CO_3 mediante la adición de CO_2 a la solución [85].

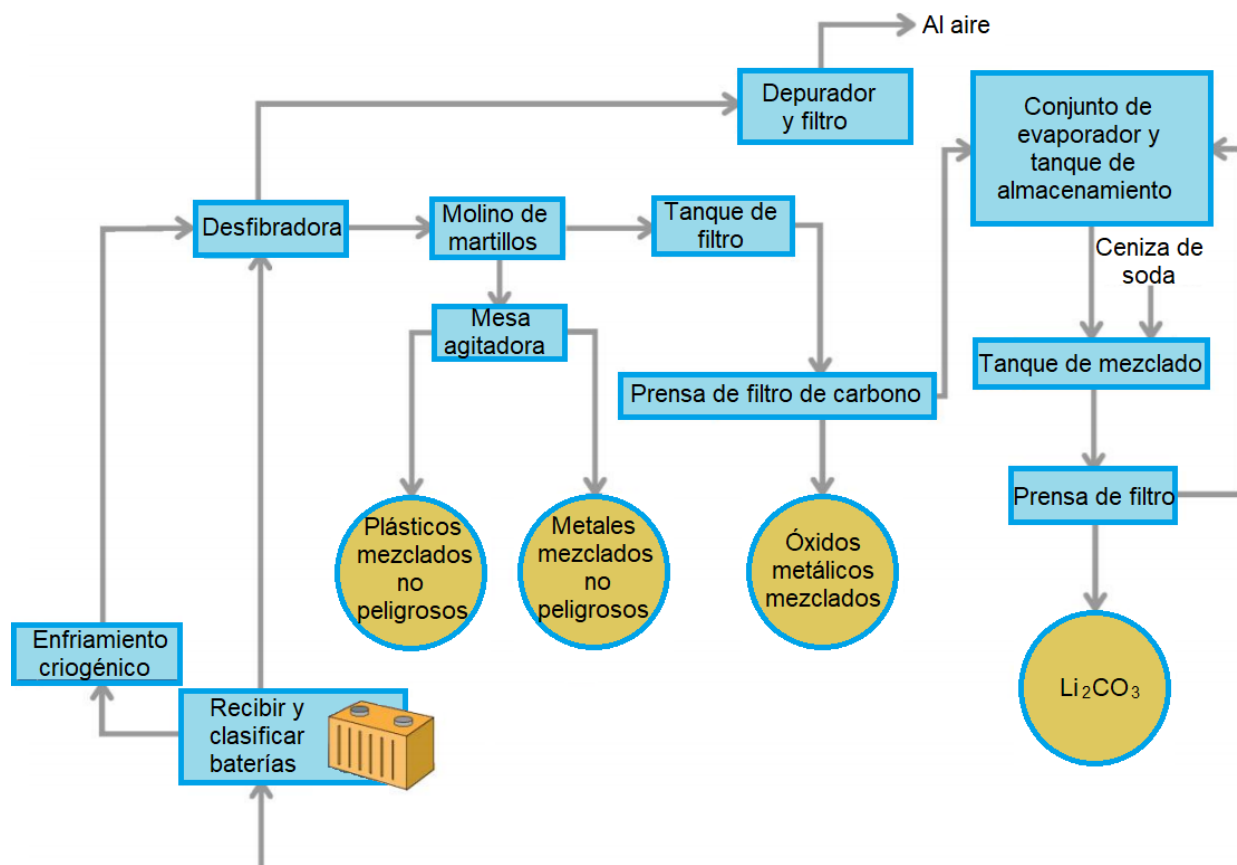


Figura 1-4: Diagrama de flujo reciclaje de baterías TOXCO [87]

1.4.4.3 Proceso AEA

Es un proceso mecánico e hidrometalúrgico desarrollado por Michael J. Lain [88]. Este proceso se realiza a temperatura ambiente, se extrae el electrolito de la celda, se hace una disolución de los electrodos y se reduce el cobalto de Co^{3+} a Co^{2+} , mientras se libera el Li de la estructura sólida del electrodo [72]. Esta es la última fase, de un proceso de cuatro etapas.

La primera etapa consiste en una trituration mecánica, en la cual las celdas se colocan en una atmosfera inerte y seca, así se evita exponer el electrolito al vapor de agua, que hidrolizaría el electrolito, también se reduce el impacto que en contacto con el oxígeno puede causar cortocircuitos en las celdas [88].

La segunda etapa consiste en la extracción de los electrolitos. El electrolito líquido se dispersa en los poros de los electrodos y el separador. Sin embargo, al sumergirse en un

disolvente adecuado durante unas pocas horas, el electrolito se puede extraer. Después de la separación de los sólidos residuales, el disolvente puede recuperarse por evaporación a presión reducida, dejando el electrolito puro. Se pueden usar varios líquidos como solvente de extracción, los cuales tienen como requisitos principales: que el punto de ebullición a presión reducida esté por debajo de la temperatura de descomposición de la sal de litio ($\approx 80^{\circ}\text{C}$) y que el material esté disponible en un estado anhidro [88].

La tercera etapa es la disolución de los electrodos, los cuales se moldean usando el aglutinante PVDF (fluoruro de polivinilideno) dispersado en un disolvente. Este proceso se puede revertir para recuperar las partículas del electrodo. Las piezas celulares se sumergen en el disolvente, que se agita y se calienta a aproximadamente 50°C . Por su parte, el aglutinante se disuelve, separando las partículas del electrodo del cobre residual, aluminio, acero y plástico. Estos últimos pueden separarse aún más en función de sus propiedades físicas, por ejemplo, densidad, magnetismo; y las partículas del electrodo se filtran de la solución aglutinante, que luego se concentra para recuperar la mayor parte del disolvente para su reutilización [88].

La cuarta y última etapa es la reducción de cobalto. Las partículas residuales del electrodo son óxido de litio y cobalto y uno o más tipos de carbono. Antes de que puedan reutilizarse, deben separarse más. Para evitar agregar productos químicos al sistema, se utiliza la reducción electroquímica. A medida que el cobalto (III) se reduce a cobalto (II), el litio se libera de la estructura sólida, y se genera oxígeno en el contraelectrodo. Las partículas de carbono aumentan la conductividad electrónica durante la reacción electroquímica y cualquier litio residual se intercala al mismo tiempo. La evolución del hidrógeno es una reacción secundaria no deseada, por lo tanto, el hidróxido de litio acuoso se usa como electrolito, y el colector de corriente es grafito [88]. Así entonces, se procesa LiCoO_2 , obtenerse CoO depositado, y LiOH en forma acuosa.

Los métodos electroquímicos, pueden recuperar y enriquecer Co y Li sin introducir nuevas impurezas y contaminación, para obtener productos de alta pureza, y es un método relativamente respetuoso con el medio ambiente, sin embargo, los métodos electroquímicos consumen mucho tiempo y energía, lo que limita su amplia aplicación en la industria [72].

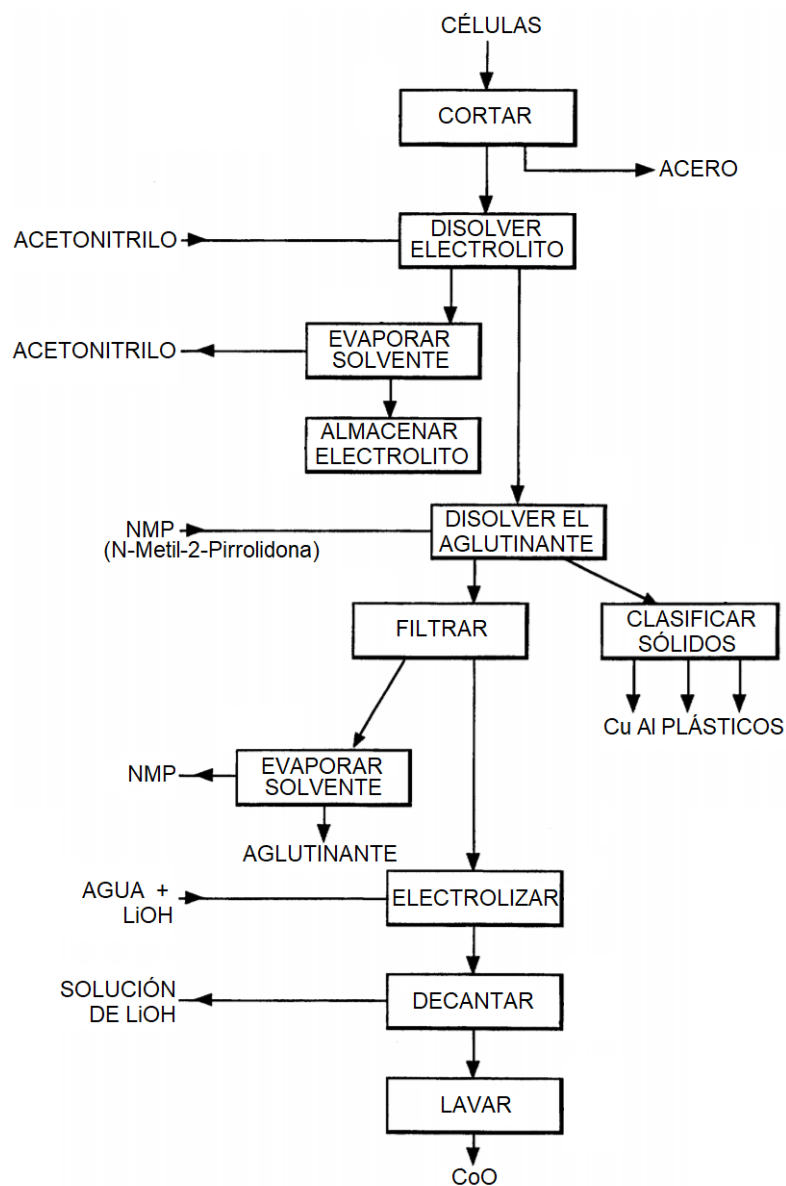


Figura 1-5: Diagrama de flujo reciclaje de baterías AEA [89]

1.4.5 Normatividad asociada a la disposición y reciclaje de las baterías ion-litio

La manipulación de residuos asociados a las baterías ion-litio, es delicada debido a la naturaleza de sus componentes, los cuales incluyen metales pesados [20] (como cobalto, níquel, manganeso, etc), y aunque durante su vida útil no representan ningún peligro, después de desecharse, si se generan efectos adversos sobre el medio ambiente y la salud humana [90]. Por lo cual en cada país existe una normatividad que regula, el tratamiento y

disposición de este tipo de residuos. A continuación, se muestran algunas normas importantes vigentes en Colombia, que se relacionan directamente con la disposición y reciclaje de las baterías ión litio.

1.4.5.1 Artículos 8, 79 y 80 de la Constitución Política de Colombia

Los artículos 8, 79 y 80 de la Constitución Política señalan que es deber del Estado proteger la diversidad e integridad del ambiente, conservar las áreas de especial importancia ecológica, fomentar la educación para el logro de estos fines, planificar el manejo y aprovechamiento de los recursos naturales para garantizar su desarrollo sostenible, su conservación, restauración o sustitución. Así mismo, el artículo 8 y el numeral 8 del artículo 95 de la Constitución Política disponen que sea obligación de los particulares proteger los recursos naturales del país y velar por la conservación de un ambiente sano [91].

- Artículo 8°. Es obligación del Estado y de las personas proteger las riquezas culturales y naturales de la Nación [92].
- Artículo 79. Todas las personas tienen derecho a gozar de un ambiente sano. La ley garantizará la participación de la comunidad en las decisiones que puedan afectarlo [92].
- Artículo 80. El Estado planificará el manejo y aprovechamiento de los recursos naturales, para garantizar su desarrollo sostenible, su conservación, restauración o sustitución [92].

La Constitución Política en términos generales, muestra las responsabilidades tanto del estado como de los particulares respecto a la conservación de un ambiente sano, incluyendo de forma directa, los esfuerzos que deben hacerse para contrarrestar la contaminación inherente al progreso tecnológico de todos los colombianos, lo cual se deriva subsecuentemente en el tratamiento de los residuos electrónicos incluyendo las baterías ion-litio.

1.4.5.2 Convenio de Basilea (leyes 253 de 1996, 430 de 1998 y 1252 de 2008)

Ley 253 de 1996. “Por medio de la cual se aprueba el Convenio de Basilea sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación”, hecho en Basilea el 22 de marzo de 1989 [93].

Ley 430 de 1998. “Por la cual se dictan normas prohibitivas en materia ambiental, referentes a los desechos peligrosos y se dictan otras disposiciones” [94].

Ley 1252 de 2008. “Por la cual se dictan normas prohibitivas en materia ambiental, referentes a los residuos y desechos peligrosos y se dictan otras disposiciones” [95].

Estas leyes se crearon con el objeto de regular todo lo relacionado con la prohibición de introducir desechos peligrosos al territorio nacional, en cualquier modalidad según lo establecido en el Convenio de Basilea y sus anexos.

Dentro del Convenio de Basilea, adoptado por las leyes anteriormente expuestas, se estipularon tres principios básicos:

- El tránsito transfronterizo de desechos peligrosos debe ser reducido al mínimo consistente con su manejo ambientalmente apropiado.
- Los desechos peligrosos deben ser tratados y dispuestos lo más cerca posible de la fuente de su generación.
- Los desechos peligrosos deben ser reducidos y minimizados en su fuente.

Los principios estipulados en estas leyes, muestran de forma expresa, que todos los residuos peligrosos deben ser, en lo posible, tratados localmente, de forma que se minimice los riesgos de contaminación. El tratamiento efectivo de los residuos de baterías ion-litio y otros residuos electrónicos, entran directamente en el cumplimiento de los principios básicos que se adoptaron en esta convención.

1.4.5.3 Decreto 4741 de 2005 y resolución 1362 de 2007

Decreto 4741 de 2005. “Por el cual se reglamenta parcialmente la prevención y el manejo de los residuos o desechos peligrosos generados en el marco de la gestión integral” [96].

Resolución 1362 de 2007. “Por la cual se establecen los requisitos y el procedimiento para el Registro de Generadores de Residuos o Desechos Peligrosos, a que hacen referencia los Artículo 27 y 28 del Decreto 4741 del 30 de diciembre de 2005” [97].

Este decreto explica la definición de residuo peligroso, entre los que clasifican las baterías ion-litio (pueden contener componentes inorgánicos, metales o materia orgánica). Se explica, además, cómo identificar un residuo de carácter corrosivo, explosivo, tóxico, radiactivo, inflamable, infeccioso o reactivo. Además, se explican las responsabilidades y obligaciones de generadores, receptores, importadores y autoridades:

- **Generador:** manejo integral de los residuos generados, elaboración de un PGRIS (plan de gestión integral de residuos sólidos), identificación de características de peligrosidad en sus desechos, envase, embalaje y etiquetado de los mismos, implementación de un plan de contingencia, capacitación en caso de accidentes o eventualidades (derrames).
- **Receptor:** cumplir la normatividad de transporte, implementar salud ocupacional y seguridad industrial, brindar manejo adecuado y seguro de los residuos en todas las etapas de manejo, capacitación en la manipulación de desechos peligrosos, contar con un plan de contingencia y tomar medidas preventivas y de control previas a la culminación de su actividad.
- **Importador:** garantizar el manejo seguro de los empaques y residuos del producto o sustancia peligrosa, cumplir las obligaciones de un generador en cuanto a los residuos y desechos, informar a los consumidores y receptores sobre el contenido químico o biológico de los desechos que el producto pueda generar, así como el riesgo de las sustancias.
- **Autoridades:** implementar el registro de generadores, reportar al IDEAM (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales) la información recolectada a partir de este registro, generar o divulgar información sobre los residuos o desechos peligrosos recopilada en el registro, promover la gestión integral de residuos peligrosos, poner en conocimiento del público el listado de receptores e incentivar la investigación en la gestión de residuos peligrosos.

1.4.5.4 Ley 1672 de 2013

“Por la cual se establecen los lineamientos para la adopción de una política pública de gestión integral de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE), y de dictan otras disposiciones” [98].

En esta ley existen algunos principios rectores que se enumeran a continuación [90]:

- Responsabilidad extendida del productor en la vida útil del RAEE.
- Participación activa del Gobierno en la gestión integral de los residuos RAEE.
- Creación de estímulos por parte del gobierno a quienes se involucren en el aprovechamiento y valorización de los RAEE.
- Descentralización: Las entidades ambientales y legislativas se enmarcan únicamente dentro del marco de la presente ley.
- Innovación, ciencia y tecnología: El Gobierno Colombiano fomentará la formación, la investigación y el desarrollo tecnológico, orientados a una gestión integral de los RAEE a través de las instituciones educativas públicas y privadas en asocio con la empresa pública y privada.
- Principios que regulan las relaciones y efectos de las etapas de investigación, adquisición de materias primas, proceso de diseño, producción, distribución, uso y gestión posconsumo de los RAEE.
- Producción y consumo sostenible.
- Prevención: Optimización del consumo de materias primas, la sustitución de sustancias o materiales peligrosos y la adopción de prácticas, procesos y tecnología limpias.

1.4.5.5 Resolución 1297 de 2010

“Por la cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de residuos de pilas y/o a acumuladores y se adoptan otras disposiciones” [99].

En esta resolución se presentan las responsabilidades de los diferentes actores (productores, proveedores, consumidores y autoridades), en cuanto a la gestión posconsumo de las pilas y/o acumuladores:

- **Productores:** deben formular y presentar los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de tales residuos, disponer puntos de recolección, desarrollar campañas de información pública y alcanzar las metas mínimas de recolección establecidas. Todo esto con el fin de prevenir y controlar la degradación del ambiente, regulándose también las operaciones de acopio, aprovechamiento y valorización, así como los mecanismos de recolección equivalente y recolección selectiva.
- **Proveedores:** deben formar parte de los sistemas de recolección y gestión ambiental, disponer puntos de recolección dentro del punto de venta garantizando la seguridad de éstos y diligenciar las plantillas para el control de los residuos de pilas.
- **Consumidores:** deben retornar los residuos de pilas a través de los puntos de recolección, seguir las instrucciones de manejo dadas por los productores y separar este tipo de residuos de los domésticos.
- **Autoridades municipales y ambientales:** deben promover la utilización de pilas fabricadas con menos contaminantes, informar a los consumidores sobre la obligación de la separación de residuos y por el desarrollo de campañas de información pública.

1.4.5.6 Lineamientos técnicos para el manejo de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos

La cartilla titulada “Lineamientos técnicos para el manejo de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos”, fue expedida por el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial en el año 2010 [91]. Ésta es una guía que ilustra sobre la recolección, almacenamiento, transporte, logística, reuso, reciclaje y disposición final de este tipo de residuos y funciona como una herramienta de consulta para empresas, autoridades ambientales, investigadores y público interesado.

- **Recolección y almacenamiento:** considera los lineamientos generales de los puntos de retoma y recolección, explica los requisitos técnicos que debe tener un punto de retoma y recolección, así como los requisitos técnicos para las instalaciones de almacenamiento, además de explicar cómo debe hacerse el almacenamiento y empaque de residuos para casos especiales.
- **Transporte y logística:** considera los lineamientos generales del transporte aclarando que este depende factores como el subtipo de residuo y nivel de desensamble o

reciclaje previo que se tenga, explica los requisitos técnicos para transporte, empaque y características de empaque.

- **Reuso:** habla del reuso directo de los aparatos completos, la reutilización de componentes sin pérdida funcional, del reacondicionamiento de residuos, aplicando técnicas asociadas a la clasificación y evaluación, y a los requisitos técnicos para el reacondicionamiento y reparación.
- **Reciclaje:** considera el desensamble grueso, la descontaminación, el desensamble manual y mecánico (tritución), y para ambos tipos de desensamble, se explican los lineamientos, herramientas y condiciones de seguridad asociadas, además de las consideraciones ambientales asociadas al proceso, se explican también procesos que pueden ser utilizados para el reciclaje o refinación de estos residuos, como la fundición, la refinación térmica y química, y finalmente la incineración.
- **Disposición final:** se habla de los rellenos sanitarios y de los rellenos de seguridad, haciendo hincapié en la importancia de no utilizar los rellenos sanitarios, esto debido a la naturaleza, y potencial contaminación que pueden generar este tipo de residuos especialmente si se mezclan unos con otros; así entonces, se muestra que lo indicado es disponer los residuos no reciclables y los residuos se incineración en rellenos de seguridad.

1.5 Bibliografía

- [1] B. Xin et al., "Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 24, pp. 6163–6169, 2009.
- [2] C. Erüst, A. Akcil, C. S. Gahan, A. Tuncuk, and H. Deveci, "Biohydrometallurgy of secondary metal resources: A potential alternative approach for metal recovery," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 88, no. 12, pp. 2115–2132, 2013.
- [3] A. Heydarian, S. M. Mousavi, F. Vakilchap, and M. Baniasadi, "Application of a mixed culture of adapted acidophilic bacteria in two-step bioleaching of spent lithium-ion laptop batteries," *J. Power Sources*, vol. 378, no. September 2017, pp. 19–30, 2018.
- [4] D. Mishra, D. J. Kim, D. E. Ralph, J. G. Ahn, and Y. H. Rhee, "Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*," *Waste Manag.*, vol. 28, no. 2, pp. 333–338, 2008.

- [5] G. Zeng, S. Luo, X. Deng, L. Li, and C. Au, "Influence of silver ions on bioleaching of cobalt from spent lithium batteries," *Miner. Eng.*, vol. 49, pp. 40–44, 2013.
- [6] L. Li, G. sheng Zeng, S. lian Luo, X. rong Deng, and Q. ji Xie, "Influences of solution pH and redox potential on the bioleaching of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries," *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.*, vol. 56, no. 2, pp. 187–192, 2013.
- [7] L. Huang, R. Guo, L. Jiang, X. Quan, Y. Sun, and G. Chen, "Synergetic interactions improve cobalt leaching from lithium cobalt oxide in microbial fuel cells," *Bioresour. Technol. J.*, vol. 128, pp. 539–546, 2013.
- [8] N. B. Horeh, S. M. Mousavi, and S. A. Shojaosadati, "Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus Niger*," *J. Power Sources*, vol. 320, pp. 257–266, 2016.
- [9] Y. Xin, X. Guo, S. Chen, J. Wang, F. Wu, and B. Xin, "Bioleaching of valuable metals Li, Co, Ni and Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery," *J. Clean. Prod.*, vol. 116, pp. 249–258, 2015.
- [10] N. Bahaloo-Horeh and S. M. Mousavi, "Enhanced recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries through optimization of organic acids produced by *Aspergillus niger*," *Waste Manag.*, vol. 60, pp. 666–679, 2017.
- [11] M. Hartono, M. A. Astrayudha, H. T. B. M. Petrus, W. Budhijanto, and H. Sulistyono, "Lithium recovery of spent lithium-ion battery using bioleaching from local sources microorganism," *Rasayan J. Chem.*, vol. 10, no. 3, pp. 897–903, 2017.
- [12] P. Patnaik, S. K. Padhy, B. C. Tripathy, I. N. Bhattacharya, and R. K. Paramguru, "Electrodeposition of cobalt from aqueous sulphate solutions in the presence of tetra ethyl ammonium bromide," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 25, no. 6, pp. 2047–2053, 2015.
- [13] D. A. Bertuol, F. D. R. Amado, H. Veit, J. Z. Ferreira, and A. M. Bernardes, "Recovery of Nickel and Cobalt from Spent NiMH Batteries by Electrowinning," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 35, no. 12, pp. 2084–2092, 2012.
- [14] M. B. J. G. Freitas, V. G. Celante, and M. K. Pietre, "Electrochemical recovery of cobalt and copper from spent Li-ion batteries as multilayer deposits," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 10, pp. 3309–3315, 2010.
- [15] B. Panda, S. C. Das, and R. K. Panda, "Effect of added cobalt ion on electro-deposition of copper from sulfate bath using graphite and Pb-Sb anodes," *Hydrometallurgy*, vol. 95, no. 1–2, pp. 87–91, 2009.
- [16] I. G. Sharma, P. Alex, A. C. Bidaye, and A. K. Suri, "Electrowinning of cobalt from sulphate solutions," *Hydrometallurgy*, vol. 80, no. 1–2, pp. 132–138, 2005.

- [17] A. E. Elsherief, "Effects of cobalt, temperature and certain impurities upon cobalt electrowinning from sulfate solutions," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 33, no. 1, pp. 43–49, 2003.
- [18] N. Pradhan, P. Singh, B. C. Tripathy, and S. C. Das, "Electrowinning of cobalt from acidic sulphate solutions-effect of chloride ion," *Miner. Eng.*, vol. 14, no. 7, pp. 775–783, 2001.
- [19] A. S. Pilla, M. M. E. Duarte, and C. E. Mayer, "Some aspects of removal of copper and cobalt from mixed ion dilute solutions," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 30, no. 7, pp. 831–838, 2000.
- [20] J. Xu, H. R. Thomas, R. W. Francis, K. R. Lum, J. Wang, and B. Liang, "A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries," *J. Power Sources*, vol. 177, no. 2, pp. 512–527, 2008.
- [21] J. Kang, J. Sohn, H. Chang, G. Senanayake, and S. M. Shin, "Preparation of cobalt oxide from concentrated cathode material of spent lithium ion batteries by hydrometallurgical method," *Adv. Powder Technol.*, vol. 21, no. 2, pp. 175–179, 2010.
- [22] Y. feng SHEN, W. ying XUE, and W. yong NIU, "Recovery of Co(II) and Ni(II) from hydrochloric acid solution of alloy scrap," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 18, no. 5, pp. 1262–1268, 2008.
- [23] X. Chen, L. Cao, D. Kang, J. Li, T. Zhou, and H. Ma, "Recovery of valuable metals from mixed types of spent lithium ion batteries. Part II: Selective extraction of lithium," *Waste Manag.*, vol. 80, pp. 198–210, 2018.
- [24] K. B. Shedd, E. A. Mccullough, and D. I. Bleiwas, "Global trends affecting the supply security of cobalt," *Min. Eng. Mag.*, no. December, pp. 37–42, 2017.
- [25] D. R. Wilburn, "Cobalt mineral exploration and supply from 1995 through 2013," *USGS Miner. Resour. Progr.*, pp. 1 online resource (iii, 16 p.), 2012.
- [26] E. Sangine, "Mineral Commodity Summaries 2020," Reston, Virginia, 2020.
- [27] C. Liu, J. Lin, H. Cao, Y. Zhang, and Z. Sun, "Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review," *J. Clean. Prod.*, vol. 228, no. 1, pp. 801–813, 2019.
- [28] I. Herranz-Lahuerta, S. Gassó-Domingo, and B. Amante-García, "Análisis del ciclo de vida del proceso de reciclado de una batería de ion-litio en el sector de la automoción," *Escola Técnica Superior d'Enginyeria de Camins (UPC)*, 2016.
- [29] F. Habashi, *Principles of extractive metallurgy*, 2 ED., vol. 3. JOHN WILEY & SONS, LTD, 2017.

- [30] G. J. Olson, J. A. Brierley, and C. L. Brierley, "Bioleaching review part B: Progress in bioleaching: Applications of microbial processes by the minerals industries," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 63, no. 3, pp. 249–257, 2003.
- [31] V. K. Nguyen and J. U. Lee, "A comparison of microbial leaching and chemical leaching of arsenic and heavy metals from mine tailings," *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, vol. 20, no. 1, pp. 91–99, 2015.
- [32] A. Uryga, Z. Sadowski, and A. Grotowski, "Bioleaching of cobalt from mineral products," *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 38, pp. 291–299, 2004.
- [33] J. Ordoñez, E. J. Gago, and A. Girard, "Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 60, pp. 195–205, 2016.
- [34] G. G. Khachatourians, *Encyclopedia of Microbiology*. 2019.
- [35] K. G. Mishra, P. Singh, and D. M. Muir, "Electrowinning of cobalt from sulphate solutions contaminated with organic impurities," *Hydrometallurgy*, vol. 65, no. 2–3, pp. 97–102, 2002.
- [36] "cobalt | Definition & Facts | Britannica." [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/cobalt-chemical-element>. [Accessed: 09-Mar-2020].
- [37] D. G. Barceloux and D. Barceloux, "Cobalt," *Clin. Toxicol.*, vol. 37, no. 2, pp. 201–216, 1999.
- [38] R. Lauwerys and D. Lison, "Health risks associated with cobalt exposure - an overview," *Sci. Total Environ.*, vol. 150, no. 1–3, pp. 1–6, 1994.
- [39] L. O. Simonsen, H. Harbak, and P. Bennekou, "Cobalt metabolism and toxicology-A brief update," *Sci. Total Environ.*, vol. 432, pp. 210–215, 2012.
- [40] British Geological Survey, "Cobalt," *Miner. UK*, no. August, p. 18, 2009.
- [41] M. Viera, C. Pogliani, and E. Donati, "Recovery Of Zinc, Nickel, Cobalt And Other Metals By Bioleaching," in *Microbial Processing of Metal Sulfides*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2007, pp. 103–119.
- [42] "Cobalt Futures Historical Prices - Investing.com." [Online]. Available: <https://www.investing.com/commodities/cobalt-historical-data>. [Accessed: 09-Mar-2020].
- [43] S. Wang, "Cobalt - Its recovery, recycling, and application," *Jom*, vol. 58, no. 10, pp. 47–50, 2006.
- [44] J. Pérez-Arantegui et al., "Characterization of cobalt pigments found in traditional Valencian ceramics by means of laser ablation-inductively coupled plasma mass

spectrometry and portable X-ray fluorescence spectrometry,” *Talanta*, vol. 74, no. 5, pp. 1271–1280, 2008.

[45] T. P. J. Crompton, *Battery Reference Book*, Third. 2000.

[46] D. Linden and T. B. Reddy, *Handbook of batteries*. 2002.

[47] C. Daniel and J. O. Besenhard, Eds., *Handbook of Battery Materials*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

[48] P. Díaz-Baizán, “Supercondensadores híbridos asimétricos con especies redox inorgánicas,” Universidad de Oviedo, 2016.

[49] A. Chagnes and B. Pospiech, “A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 88, no. 7, pp. 1191–1199, 2013.

[50] M. M. Wang, C. C. Zhang, and F. S. Zhang, “An environmental benign process for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries by mechanochemical approach,” *Waste Manag.*, vol. 51, pp. 239–244, 2016.

[51] S. Saeki, J. Lee, Q. Zhang, and F. Saito, “Co-grinding LiCoO₂ with PVC and water leaching of metal chlorides formed in ground product,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 74, no. SUPPL., pp. 373–378, 2004.

[52] X. Zheng et al., “Spent lithium-ion battery recycling – Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite,” *Waste Manag.*, vol. 60, pp. 680–688, 2017.

[53] S. P. Barik, G. Prabakaran, and B. Kumar, “An innovative approach to recover the metal values from spent lithium-ion batteries,” *Waste Manag.*, vol. 51, pp. 222–226, 2016.

[54] L. Li et al., “Succinic acid-based leaching system: A sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 282, pp. 544–551, 2015.

[55] X. Zeng, J. Li, and B. Shen, “Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 295, pp. 112–118, 2015.

[56] P. Meshram, B. D. Pandey, and T. R. Mankhand, “Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching,” *Chem. Eng. J.*, vol. 281, pp. 418–427, 2015.

[57] M. Jouli??, R. Laucournet, and E. Billy, “Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 247, pp. 551–555, 2014.

- [58] E. Gratz, Q. Sa, D. Apelian, and Y. Wang, "A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 262, pp. 255–262, 2014.
- [59] S. G. Zhu, W. Z. He, G. M. Li, X. Zhou, X. J. Zhang, and J. W. Huang, "Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 22, no. 9, pp. 2274–2281, 2012.
- [60] L. Sun and K. Qiu, "Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries," *Waste Manag.*, vol. 32, no. 8, pp. 1575–1582, 2012.
- [61] J. Wang, M. Chen, H. Chen, T. Luo, and Z. Xu, "Leaching Study of Spent Li-ion Batteries," *Procedia Environ. Sci.*, vol. 16, pp. 443–450, 2012.
- [62] L. Li et al., "Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 218, pp. 21–27, 2012.
- [63] R. Golmohammadzadeh, F. Rashchi, and E. Vahidi, "Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects," *Waste Manag.*, vol. 64, pp. 244–254, 2017.
- [64] L. Li, J. Ge, F. Wu, R. Chen, S. Chen, and B. Wu, "Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant," *J. Hazard. Mater.*, vol. 176, no. 1–3, pp. 288–293, 2010.
- [65] N. Vieceli, C. A. Nogueira, C. Guimarães, M. F. C. Pereira, F. O. Durão, and F. Margarido, "Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite," *Waste Manag.*, vol. 2014, 2017.
- [66] D. Pant and T. Dolker, "Green and facile method for the recovery of spent Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide (NMC) based Lithium ion batteries," *Waste Manag.*, vol. 60, pp. 689–695, 2017.
- [67] E. G. Pinna, M. C. Ruiz, M. W. Ojeda, and M. H. Rodriguez, "Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors," *Hydrometallurgy*, vol. 167, pp. 66–71, 2017.
- [68] G. P. Nayaka, K. V. Pai, J. Manjanna, and S. J. Keny, "Use of mild organic acid reagents to recover the Co and Li from spent Li-ion batteries," *Waste Manag.*, vol. 51, pp. 234–238, 2016.
- [69] G. P. Nayaka, K. V. Pai, G. Santhosh, and J. Manjanna, "Recovery of cobalt as cobalt oxalate from spent lithium ion batteries by using glycine as leaching agent," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 2, pp. 2378–2383, 2016.

- [70] G. P. Nayaka, K. V. Pai, G. Santhosh, and J. Manjanna, "Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co," *Hydrometallurgy*, vol. 161, pp. 54–57, 2016.
- [71] Z. Takacova, T. Havlik, F. Kukurugya, and D. Orac, "Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batteries: Theoretical and experimental approach," *Hydrometallurgy*, vol. 163, pp. 9–17, 2016.
- [72] L. An and P. Methods, *Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries*. Cham: Springer International Publishing, 2019.
- [73] G. Zeng, X. Deng, S. Luo, X. Luo, and J. Zou, "A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries," *J. Hazard. Mater.*, vol. 199–200, pp. 164–169, 2012.
- [74] R. Torkaman, M. Asadollahzadeh, M. Torab-Mostaedi, and M. Ghanadi Maragheh, "Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries by using acidic and basic extractants in solvent extraction process," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 186, pp. 318–325, 2017.
- [75] D. da S. Leite, P. L. G. Carvalho, L. R. de Lemos, A. B. Mageste, and G. D. Rodrigues, "Hydrometallurgical separation of copper and cobalt from lithium-ion batteries using aqueous two-phase systems," *Hydrometallurgy*, vol. 169, pp. 245–252, 2017.
- [76] F. J. Albler, K. Bica, M. R. S. J. Foreman, S. Holgersson, and M. S. Tyumentsev, "A comparison of two methods of recovering cobalt from a deep eutectic solvent: Implications for battery recycling," *J. Clean. Prod.*, vol. 167, pp. 806–814, 2018.
- [77] C. Y. Cheng, K. R. Barnard, W. Zhang, Z. Zhu, and Y. Pranolo, "Recovery of nickel, cobalt, copper and zinc in sulphate and chloride solutions using synergistic solvent extraction," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 24, no. 2, pp. 237–248, 2016.
- [78] P. Ashtari and P. Pourghahramani, "Hydrometallurgical recycling of cobalt from zinc plants residue," *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 2016.
- [79] F. Pagnanelli, E. Moscardini, P. Altimari, T. Abo Atia, and L. Toro, "Cobalt products from real waste fractions of end of life lithium ion batteries," *Waste Manag.*, vol. 51, pp. 214–221, 2016.
- [80] F. J. Alguacil, I. Garcia-Diaz, F. Lopez, and A. M. Sastre, "Cobalt(II) membrane-extraction by DP-8R/Exxsol D100 using pseudo-emulsion based hollow fiber strip dispersion (PEHFSD) processing," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 80, no. 3, pp. 467–472, 2011.
- [81] B. Krause and R. F. Sandenbergh, "Optimization of cobalt removal from an aqueous sulfate zinc leach solution for zinc electrowinning," *Hydrometallurgy*, vol. 155, pp. 132–140, 2015.

- [82] B. S. Boyanov, V. V. Konareva, and N. K. Kolev, "Purification of zinc sulfate solutions from cobalt and nickel through activated cementation," *Hydrometallurgy*, vol. 73, no. 1–2, pp. 163–168, Apr. 2004.
- [83] M. Li, Z. Wang, and R. G. Reddy, "Cobalt electrodeposition using urea and choline chloride," *Electrochim. Acta*, vol. 123, pp. 325–331, 2014.
- [84] Z. W. Zhao, Z. P. Guo, and H. K. Liu, "Non-aqueous synthesis of crystalline Co_3O_4 powders using alcohol and cobalt chloride as a versatile reaction system for controllable morphology," *J. Power Sources*, vol. 147, no. 1–2, pp. 264–268, 2005.
- [85] A. Kwade and J. Diekmann, *Recycling of Lithium-Ion Batteries*. Cham: Springer International Publishing, 2018.
- [86] T. Elwert et al., "Current developments and challenges in the recycling of key components of (Hybrid) electric vehicles," *Recycling*, vol. 1, no. 1, pp. 25–60, 2016.
- [87] L. Gaines, A. Burnham, L. Gaines, and A. Burnham, "Paper No. 11-3891 Life-Cycle Analysis for Lithium-Ion Battery Production and Recycling Paper No. 11-3891 Life-Cycle Analysis for Lithium-Ion Battery Production and Recycling By," 90th Annu. Meet. Transp. Res. Board, no. 11, 2011.
- [88] M. J. Lain, "Recycling of lithium ion cells and batteries," *J. Power Sources*, vol. 97–98, no. June 2000, pp. 736–738, Jul. 2001.
- [89] M. J. Lain, "CA2313173A1 Recycling of galvanic cells," WO 99/34473, 1998.
- [90] J. P. Sánchez, "Análisis composicional y determinación de las etapas de conminución para un proceso de recuperación de cobalto a partir de baterías recicladas de Ion-Litio provenientes de celulares," p. 93401, 2015.
- [91] L. Orden, "Lineamientos Técnicos para el Manejo de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial República de Colombia," 2010. .
- [92] "Constitución Política de Colombia," 1991.
- [93] "Leyes desde 1992 - Vigencia expresa y control de constitucionalidad [LEY_0253_1996]," 1992. [Online]. Available: http://www.secretariassenado.gov.co/senado/basedoc/ley_0253_1996.html. [Accessed: 26-Apr-2020].
- [94] "LEy 430 de 1998," 16-Jan-1998. [Online]. Available: https://www.minambiente.gov.co/images/normativa/leyes/1998/ley_0430_1998.pdf. [Accessed: 26-Apr-2020].

[95] “Ley 1252 de 2008 Nivel Nacional,” 2008. [Online]. Available: <https://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=33965>. [Accessed: 26-Apr-2020].

[96] “DECRETO 4741 DE 2005,” 2005. .

[97] “Resolución 1362 de 2007 Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial,” 2007. [Online]. Available: <https://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=26053>. [Accessed: 26-Apr-2020].

[98] Ley 1672 de 2013. 2013.

[99] “Resolución 1297 de 2010,” 18-Jul-2010. [Online]. Available: https://www.minambiente.gov.co/images/AsuntosambientalesySectorialyUrbana/pdf/Programa_posconsumo_existente/resolucion_1297_de_2010_pilas.pdf. [Accessed: 26-Apr-2020].

Capítulo 2: Recolección, preparación y caracterización de material catódico proveniente de baterías ion-litio gastadas

Resumen

En este capítulo se hizo un recorrido por las diferentes clases de baterías ion-litio que existen, así como por las etapas de preparación de las baterías ion-litio seleccionadas en esta tesis. Las muestras de baterías de ion-litio gastadas fueron recolectadas y clasificadas por marca y referencia, eligiéndose la marca y referencia más abundante con el fin de tener uniformidad en las muestras. La selección correspondió a 80 unidades de la marca Samsung referencia 1ICP6/57/61. Las celdas se descargaron preventivamente en una solución de NaCl 5% p/v durante 24 h, reservándose 10 baterías intactas y, se procedió al desmantelamiento manual de las 70 baterías restantes, separando todas las partes de cada una de éstas. Luego los cátodos, que consisten esencialmente una lámina de aluminio recubierta con material catódico, se llevaron a trituración en una licuadora industrial de 500 W durante 5 minutos, y el producto resultante se clasificó en Rot-Up con tamices de la serie ASTM, encontrándose que un tercio del material quedó en tamaños finos, y sin fragmentos visibles de aluminio. Finalmente se analizó el material catódico por DRX, encontrándose una composición de cátodo tipo NMC (óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto), que puede expresarse como $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, y mediante ICP se encontró un contenido promedio de cobalto de 9,64% w/w.

Palabras clave: desmantelamiento de baterías ion-litio, cobalto, reciclaje, caracterización de material catódico.

Abstract

In this chapter, a tour was made of the different classes of lithium-ion batteries that exist, as well as the stages of preparation of the lithium-ion batteries selected in this thesis. The spent lithium ion battery samples were collected and classified by brand and reference, choosing the most abundant brand and reference in order to have uniformity in the samples. The selection corresponded to 80 units of the Samsung brand reference 1ICP6/57/61. The cells were preemptively discharged into a 5% w/v NaCl solution for 24 h, 10 intact batteries were reserved, and the remaining 70 batteries were dismantled manually, separating all parts from each one. Then the cathodes, consisting essentially of an aluminum foil coated with cathodic material, were crushed in a 500 W industrial blender for 5 minutes, and the resulting product was classified in Rot-Up with ASTM series sieves, finding that a third of the material was left in fine sizes, and without visible fragments of aluminum. Finally, the cathode material was analyzed by XRD, finding a composition of cathode type NMC (lithium, nickel, manganese and cobalt oxide), which can be expressed as $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, and using ICP an average cobalt content of 9,64% w/w was found.

Keywords: dismantling of lithium-ion batteries, cobalt, recycling, cathodic material characterization.

2.1 Introducción

La incorporación de los equipos electrónicos en nuestra vida diaria, especialmente en los equipos portátiles, ha hecho que las baterías ion-litio sean las más usadas y que se hayan posicionado como consumibles electrónicos esenciales, que tienen una vida útil promedio de 1 a 3 años, y que a medida que aumenta su velocidad de reemplazo aumenta también la cantidad de baterías de ion-litio gastadas [1]. Estas baterías, junto con otros residuos electrónicos, son desechadas todos los días, y es necesario realizar procesos de preparación de las baterías gastadas como primer paso, para que éstas puedan ser recicladas.

Normalmente, el reciclaje hidrometalúrgico [2] (aunque puede ser también mecánico, químico, entre otros) de baterías ion-litio usadas sigue las siguientes etapas: descarga preventiva, desmantelamiento, trituración, selección del material de trabajo, molienda, y caracterización composicional [3]. Sin embargo, puede haber variantes y etapas intermedias que aquí no se mencionan.

La disminución de tamaño cambia el estado físico de las muestras sin alterar su naturaleza química [4], lo cual resulta útil, tanto para el procesamiento posterior del material, como para la caracterización de las muestras. Así entonces, preparar las baterías gastadas, para procesos experimentales o industriales, es supremamente esencial, ya que es el primer paso para llegar a recuperar los materiales valiosos, y separar definitivamente los residuos peligrosos [5].

A continuación, en el marco teórico se hará un recorrido por los diferentes tipos de baterías de ion-litio que existen.

2.2 Marco teórico

Las baterías ion-litio utilizan: un cátodo (electrodo positivo) que es un óxido metálico, un ánodo (electrodo negativo) que es de carbono y un electrolito conductor. Durante la descarga, los iones fluyen de ánodo a cátodo es decir que se pierden electrones desde el ánodo, y durante la carga los iones fluyen de cátodo a ánodo, revirtiéndose la oxidación [6] como se observa en la Figura 2-1.

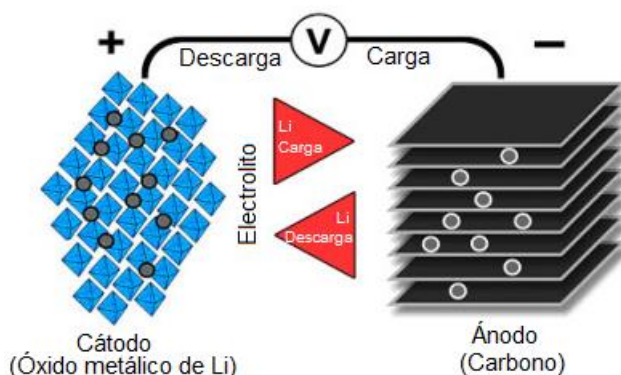


Figura 2-1: Estructura y flujo iónico de una batería ion-litio [6]

La mayoría de las baterías de ion-litio tienen un diseño similar, que consiste en un electrodo positivo de óxido metálico (cátodo), sobre un colector de corriente de aluminio, un electrodo

negativo (ánodo), hecho de carbono o grafito, sobre un colector de corriente de cobre, además de un separador y un electrolito de sal de litio, más un disolvente orgánico [6].

Las baterías ion-litio son pequeñas, ligeras y proporcionan una muy buena cantidad de energía por unidad de volumen, lo que ha hecho del LiCoO_2 el material catódico más popular, debido su excelente rendimiento [7]. No obstante, debido al alto costo y a la toxicidad del cobalto, existen otros óxidos que lo contienen en menos proporción y que también son usados como cátodos en este tipo de baterías, como lo son el LiMn_2O_4 y el $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$, lo cual quiere decir que la mayoría de los materiales catódicos pueden contener Li, Mn, Ni y Co en diferentes concentraciones [8].

Los materiales activos de las baterías ion-litio se refieren casi siempre al cátodo [9]. A continuación, se muestra con especificidad, y en sus composiciones típicas, cada uno los materiales activos más comúnmente utilizados en este tipo de baterías.

2.2.1 Óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) – LCO

Su alta energía específica hace que el LiCoO_2 sea la opción catódica más popular para teléfonos móviles, computadoras portátiles y cámaras digitales. El inconveniente del LiCoO_2 es una vida útil relativamente corta, baja estabilidad térmica y capacidades de carga limitadas (potencia específica) [9]. En la Figura 2-2 se muestra un esquema con la estructura del LiCoO_2 . Su estructura consta de capas de litio monovalentes de (Li^+) que se encuentran entre láminas aniónicas de cobalto y oxígeno (CoO_2) [10]. Esta estructura permite la formación de óxido de litio deficiente: $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ cuando ocurre el proceso de carga/descarga, así mismo la oxidación de cobalto de Co^{3+} a Co^{4+} ocurre durante la carga, y la reducción de Co^{4+} a Co^{3+} durante la descarga [11].

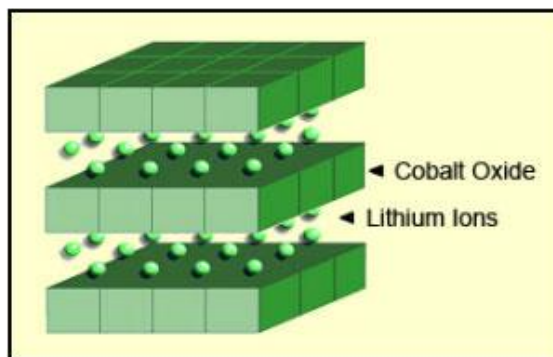


Figura 2-2: Óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) – LCO [9]

2.2.2 Óxido de litio y manganeso (LiMn_2O_4) – LMO

La arquitectura de este cátodo forma una estructura de espinela tridimensional que mejora el flujo de iones en el electrodo, lo que da como resultado una menor resistencia interna y un mejor manejo de la corriente. Una ventaja adicional de la espinela es la alta estabilidad térmica y la seguridad mejorada, pero el ciclo y la vida útil son limitados. El LiMn_2O_4 tiene una capacidad que es aproximadamente un tercio más bajo que el LiCoO_2 , pero la flexibilidad de diseño permite a los ingenieros rediseñar para mejorar su vida útil [9]. En la Figura 2-3 puede notarse que hay un marco definido por Mn_2O_4 , con espacios intersticiales donde residen iones Li^+ [12]. Sin embargo, en estos espacios intersticiales no solo alojan estos iones, sino que son también importantes para su transporte. La estructura de espinela permite la inserción y desinserción de los iones Li^+ durante los ciclos de carga/descarga de la batería [13].

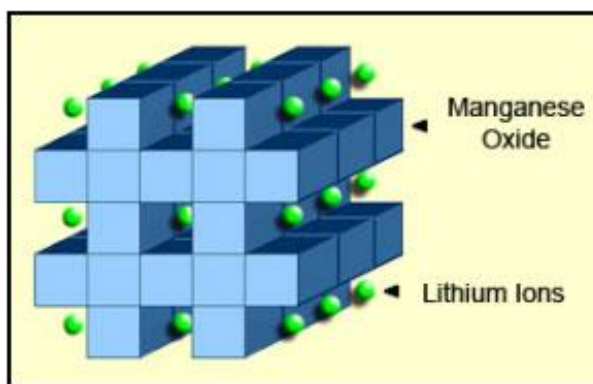


Figura 2-3: Óxido de litio y manganeso (LiMn_2O_4) – LCO [9]

2.2.3 Óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto (LiNiMnCoO_2) – NMC

Uno de los sistemas ion-litio más exitosos, es la combinación catódica de níquel, manganeso y cobalto, debido a que el níquel es conocido por su alta energía específica pero poca estabilidad, y el manganeso tiene la ventaja de formar una estructura de espinela para lograr una baja resistencia interna, pero ofrece una baja energía específica. La combinación de los metales mejora mutuamente las fortalezas [9]. En la Figura 2-4 puede verse como la estructura del cátodo tiene capas con una configuración general Li_xMO_2 donde M son Ni, Mn y Co en sustituciones aleatorias, las cuales se encuentran intercaladas con líneas de iones de Li [14].

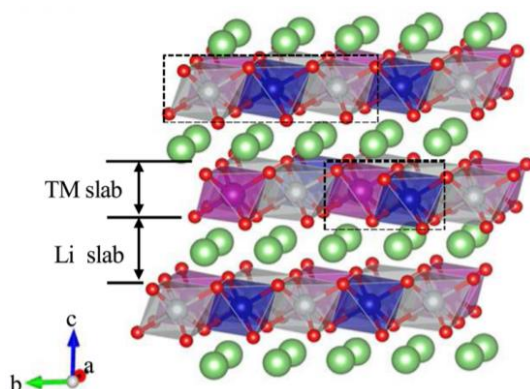


Figura 2-4: Óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto (LiNiMnCoO_2) – NMC [15]

2.2.4 Fosfato de litio y hierro (LiFePO_4) – LFP

El LiFePO_4 como cátodo es más tolerante a las condiciones de carga completa y está menos estresado que otros sistemas ion-litio si se mantiene a alto voltaje durante un tiempo prolongado. Éste tiene una excelente seguridad y una larga vida útil, pero una energía específica moderada y una autodescarga elevada [9]. En la Figura 2-5, es posible ver la estructura del cátodo LFP, la cual tiene una configuración equivalente a la del olivino [16][17] y consiste, idealmente, en un marco de octaedros FeO_6 y tetraedros PO_4 , con vacíos intersticiales, entre los cuales se ubican los átomos de litio [18].

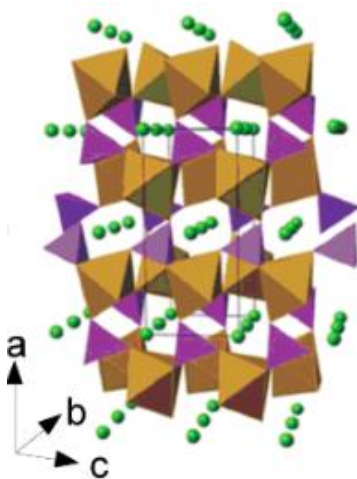


Figura 2-5: Fosfato de litio y hierro (LiFePO_4) – LFP [19]

2.2.5 Óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio (LiNiCoAlO_2) – NCA

El sistema NCA comparte similitudes con las NMC al ofrecer una alta energía específica, una potencia específica razonablemente buena, además de una larga vida útil. Sin embargo, el alto costo y la seguridad marginal son negativos [9]. En la Figura 2-6 se muestra una estructura en capas hexagonales bien ordenadas [20], los iones Ni^{2+} y Li^+ en ocasiones se encuentran en los mismos intersticios debido a la migración de estos desde las capas metálicas, pero idealmente sólo los iones Li^+ , deberían encontrarse allí [21].

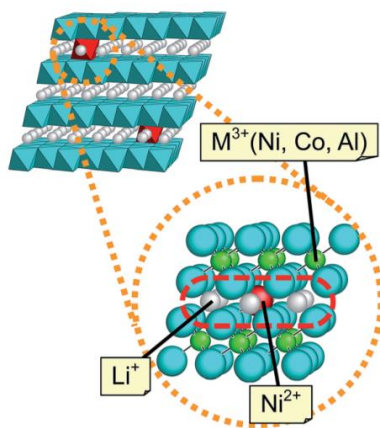


Figura 2-6: Óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio (LiNiCoAlO_2) – NCA [22]

2.2.6 Titanato de litio (Li_2TiO_3) – LTO

El Li_2TiO_3 (Figura 2-7) reemplaza el grafito en el ánodo de una batería ion-litio típica y el material se forma en una estructura de espinela, el cátodo puede ser LMO o NMC. El tipo de baterías LTO tiene ventajas sobre el sistema LCO convencional con ánodo de grafito al lograr una propiedad de deformación cero y carga rápida a baja temperatura, además se destaca en seguridad, rendimiento a baja temperatura y vida útil. Se están haciendo esfuerzos para mejorar la energía específica y reducir el costo [9]. Se sabe que el Li_2TiO_3 cristaliza en 3 formas: fase a cúbica metaestable, que se transforma a 300°C en la fase b monoclinica estable y se mantiene así hasta los 1.215°C , después de lo cual se transforma en la fase g cúbica; la estructura cristalina puede representarse entonces, como un empaque cúbico de átomos de oxígeno con átomos metálicos colocados en los huecos octaédricos, donde el Li y Ti forman dos tipos de capas: una ocupada solo por átomos de Li y otra ocupada por Li y Ti [23].

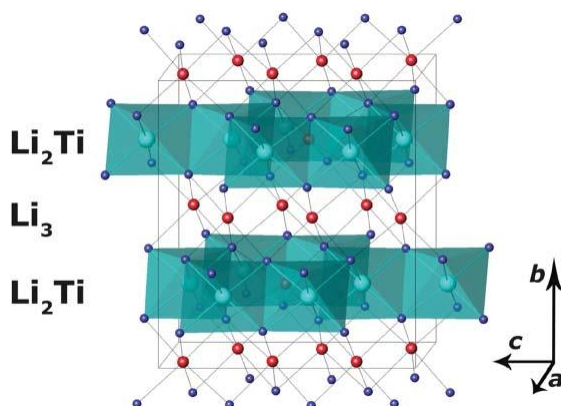


Figura 2-7: Titanato de litio (Li_2TiO_3) – LTO [23]

2.3 Materiales y métodos

A continuación, se describirán cada una de las etapas de preparación y equipos utilizados para llegar al material que será usado en la etapa de biolixiviación de las baterías ion-litio gastadas.

2.3.1 Captación

Se realizó una recolección inicial correspondiente a diversas marcas y referencias, a partir de las cuales se seleccionó la marca y referencia más común, es decir, con base en la cantidad recolectada se eligió una sola marca y referencia, con lo cual se procuró uniformidad en la muestra. Se capturaron 80 células en total, y se reservaron 10 de ellas intactas.

2.3.2 Descarga

No todas las unidades captadas se encontraban descargadas por completo, por este motivo tuvo que realizarse una descarga preventiva, ya que las unidades debían ser desmanteladas y de no realizarse la descarga podrían generarse explosiones, sobrecalentamientos o ignición.

Una vez seleccionadas la marca y referencia de trabajo, se procedió a la descarga preventiva de las baterías, la cual consistió en una inmersión de las celdas en una solución de NaCl 5% p/v, durante 24 horas [24], realizándose una incisión en cada una de las celdas para asegurar su descarga [25].

2.3.3 Desmantelamiento manual

Se realizó una segregación manual de las diferentes partes de las baterías, utilizándose un cortafrío pequeño con el fin de separar el cátodo como material de interés. Se desmantelaron 70 baterías, obteniéndose 70 cátodos, de los cuales se reservaron tres intactos para análisis posteriores.

2.3.4 Trituración

Se realizó la trituración del material catódico de 67 celdas en una licuadora industrial de 500 W marca Oster, referencia Xpert Series Vaso Tritán modelo BLSTVB-P00 [26], durante cinco minutos (Figura 2-8).



Figura 2-8: Licuadora industrial de 500W utilizada para triturar el material catódico.

2.3.5 Clasificación y, curva granulométrica

Se clasificó el material catódico procesado en un Rot-Up HUMBOLDT MFG. CO, durante diez minutos, con la configuración de mallas serie ASTM: 3/8", 8, 10, 16, 20, 35, 50, 60, 100, 140, 200, 270, 325, la cual puede verse en la Figura 2-9. Con base en esto se realizó una curva granulométrica, sin análisis de suelos o agregados, ya que el material catódico no aplicaba para ninguno de estos análisis.



Figura 2-9: Configuración de mallas en la clasificación granulométrica.

2.3.6 Análisis composicional

El material catódico se analizó por difracción de rayos X (DRX) en un equipo PANalytical con una consola PW3040/x0 X'pert PRO MPD, operado entre 10° y 70° , con método de barrido continuo, tensión del tubo de 45 kV y corriente de 40 mA, el ánodo del tubo usado es de cobre, cuyo K_α es de 1,5405980, el tiempo de escaneo de la muestra fue de 1405 s. Los resultados se interpretaron en el software X'pert, utilizándose el método de corrección de $K_{\alpha 2}$ Rachinger.

Al material catódico también se le realizó un análisis por plasma de acoplamiento inductivo (ICP) en un espectrofotómetro de emisión por plasma marca AGILENT 4100 MP-AES. Un equipo de ICP permite obtener una determinación elemental de la mayoría de los elementos de la tabla periódica [27]. El método de caracterización parte de muestras en disoluciones acuosas, de esta forma la muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba hasta el sistema nebulizador donde se transforma en aerosol gracias a la acción del gas argón, éste aerosol llega a una zona de ionización que consiste en un

plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia, en el interior del plasma se alcanzan temperaturas de hasta 8000 K, en éstas condiciones, los átomos son ionizados/excitados, y al volver a su estado fundamental, emiten radiación a una longitud de onda característica para cada elemento, la cual pasa a través de un sistema óptico que mide la intensidad y la relaciona con el elemento que se quiera medir en la muestra [28].

2.4 Resultados y discusión

En esta etapa se proveyó el material con el que se trabajó en esta tesis: material catódico proveniente de baterías ion-litio con contenido de cobalto. A continuación, se presentan los resultados de cada una de las etapas descritas en el Subcapítulo 2.3.

2.4.1 Captación

Se definió como parámetro de selección con una sola marca y referencia, siguiendo el procedimiento explicado anteriormente. De ésta forma se seleccionó la batería marca Samsung referencia 1ICP6/57/61, la cual puede verse en la Figura 2-10. Se captaron 80 unidades con un peso total de 3.233,59 g. Así entonces, el peso promedio de cada celda fue de 40,42 g.



Figura 2-10: Batería ion-litio Samsung referencia 1ICP6/57/61.

2.4.2 Descarga

El procedimiento elegido, explicado anteriormente, consistió en una inmersión de las celdas en una solución de NaCl 5% p/v, durante 24 horas [24], realizando una incisión en cada una de las celdas para asegurar su descarga [25]. En la Figura 2-11, se muestra el proceso de descarga desde el inicio hasta las 24 h.



Figura 2-11: Descarga de celdas en solución de NaCl 5% p/v.

2.4.3 Desmantelamiento manual

El desmantelamiento manual fue realizado debido a que en el cátodo estaba el cobalto (material de interés para esta investigación), lo cual puede observarse en la Figura 2-12. En estas baterías, el ánodo consistió de una lámina de cobre recubierta con carbono como conductor, más un aglutinante y un electrolito, y el cátodo de una lámina de aluminio recubierta con material catódico como conductor, un aglutinante y sal de fluoruro [29]. Además de un separador de ánodo y cátodo, encargado de evitar los corto circuitos; el recubrimiento plástico que mantiene ánodo, cátodo y separador en su lugar; la carcasa metálica, y el autoadhesivo que nos muestra la marca, referencia y características de la batería.



Figura 2-12: Desmantelamiento batería ion-litio Samsung referencia 1ICP6/57/61.

(1) Batería completa, (2) batería sin el autoadhesivo negro, se ve el contenedor metálico que protege la estructura de la batería, (3) batería sin la protección metálica, es la estructura de la batería unida por un recubrimiento plástico, (4) recubrimiento plástico, (5) ánodo, (6) separador de ánodo y cátodo, (7) cátodo.

Se desmantelaron 70 baterías, obteniéndose 70 cátodos, de los cuales se reservaron tres intactos para análisis posteriores. Cada cátodo presentó un peso promedio de 11,2376 g.

En la Figura 2-13 puede verse el aspecto de los cátodos ya separados del resto de componentes una vez culminado el desmantelamiento. Hacia los bordes es posible identificar el color de la lámina o foil de aluminio sobre la que reposa el material catódico. En estos cátodos se identificó un olor fuerte asociado con un disolvente orgánico usado como electrolito [29], lo cual hizo que todos los componentes, incluidos los cátodos, quedaran impregnados con este olor característico.

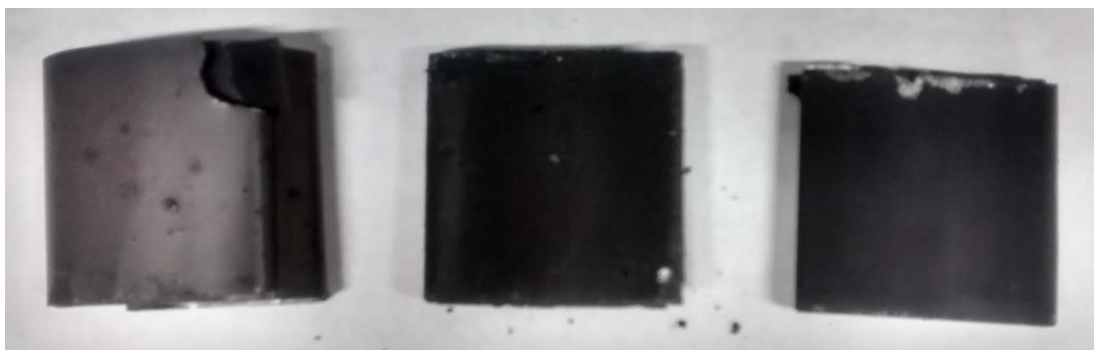


Figura 2-13: Material catódico intacto.

2.4.4 Trituración

La trituración permitió reducir el tamaño del material catódico sin modificar su naturaleza, permitiendo así que los procesos posteriores fueran más eficientes y mejor controlados, teniendo en cuenta que factores como el aumento del área superficial podrían favorecer procesos como el de la lixiviación. En la Figura 2-14 puede verse el material catódico triturado en la licuadora. Se evidencia que algunos de los fragmentos estaban limpios, separados del foil.



Figura 2-14: Material catódico triturado.

2.4.5 Clasificación y curva granulométrica

Se procesaron 1049,38 g de material catódico, y se obtuvo un total de 1039,10 g de material clasificado, indicando una pérdida de material durante el tamizado de 0,98%. En la Tabla 2-1 se muestra el porcentaje en peso de pasante/retenido en cada malla, donde se observa que un tercio del material catódico procesado clasificó como pasante malla 200, lo que indica que un tercio del material después de procesado quedó en la forma de partículas finas. Además, aproximadamente un 60% clasificó como pasante malla 100.

Tabla 2-1: Datos de pasante/retenido acumulado en cada malla.

Malla		Abertura (mm)	Retenido (%)	Retenido acumulado (%)	Pasante acumulado (%)
Pasa	Retiene				
-	3/8"	11,200	0,00	0,00	100,00
3/8"	8	9,500	2,77	2,77	97,23
8	10	2,360	1,64	4,41	95,59
10	16	2,000	4,18	8,59	91,41
16	20	1,180	1,83	10,42	89,58
20	35	0,850	3,50	13,92	86,08
35	50	0,500	2,85	16,77	83,23
50	60	0,300	1,99	18,76	81,24

60	100	0,250	10,88	29,64	70,36
100	140	0,150	11,58	41,22	58,78
140	200	0,106	12,79	54,01	45,99
200	270	0,075	12,13	66,14	33,86
270	325	0,053	5,94	72,08	27,92
325	Fondos	0,045	27,92	100,00	0,00

La Figura 2-15 muestra el registro fotográfico del material catódico tamizado retenido. En las fotografías incluidas, se puede ver a grandes rasgos que los fragmentos de foil se acumularon en su mayoría en las primeras mallas, dónde pueden identificarse por su color plateado, se detectaron a simple vista hasta el retenido de la malla 60. Del retenido de la malla 100 en adelante, el color predominante indicó que la mayoría de este material correspondía al depositado sobre el foil, aproximadamente un 70%.



Figura 2-15: Registro fotográfico del material catódico tamizado

La Figura 2-16 muestra la curva granulométrica resultante, la cual se comportó de manera similar a la de un suelo mal gradado, con poca uniformidad en la distribución de tamaños.

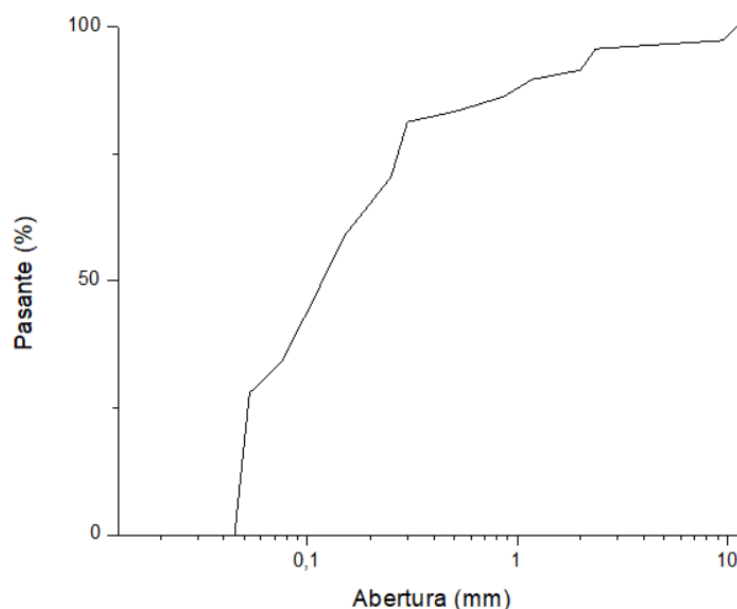


Figura 2-16: Curva granulométrica.

Para ver en detalle el contenido de cada una de las mallas, se realizó un montaje con pocos fragmentos, para visualizar el contenido de las mallas en lupa binocular, en la Figura 2-17 pueden detallarse un poco más las observaciones ya realizadas sobre la Figura 2-15, es decir, la identificación de fragmentos significativos de foil, en las primeras mallas, y su cambio paulatino a material más oscuro, correspondiente al óxido utilizado como material catódico en este tipo de baterías.



Figura 2-17: Contenido de las mallas en lupa binocular

2.4.6 Análisis composicional

2.4.6.1 Análisis por DRX

Para el análisis composicional del material catódico se utilizó difracción de rayos X (DRX) con el fin de definir las fases cristalinas presentes y de esta forma establecer el tipo de cátodo presente en la muestra [30] con base en la Tabla 2-2. Para el análisis fue necesario llegar a material fino, por lo cual un cátodo completo fue molido en mortero de ágata a pasante malla 200 de la serie ASTM, en la Figura 2-18 puede verse la preparación de la muestra para el análisis.

Tabla 2-2: Tipos de cátodos comúnmente utilizados en las baterías ion-litio [9]

Nombre	Abreviación	Composición típica
Óxido de litio cobalto	LCO	LiCoO_2
Óxido de litio y manganeso	LMO	LiMn_2O_4
Óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto	NMC	LiNiMnCoO_2

Fosfato de litio y hierro	LFP	LiFePO_4
Óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio	NCA	LiNiCoAlO_2
Titanato de litio	LTO	Li_2TiO_3



Figura 2-18: Preparación de muestra para análisis.

En la Figura 2-19 puede verse el espectro completo, y en la Figura 2-20 puede detallarse la interpretación de las fases, dónde se encontraron los compuestos de origen catódico $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_1\text{Li}_1\text{O}_2$ y $\text{Co}_{0,4}\text{Li}_1\text{Mn}_{0,3}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_2$; lo cual permite interpretar que el material de origen es el cátodo tipo NMC (Ver Tabla 2-2) [9], ya que aunque no se tiene una composición típica, el polvo catódico NMC se refiere a una variedad de mezclas que forman un óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto [31], así que la composición encontrada para el material catódico de la batería ion-litio Samsung referencia 1ICP6/57/61 puede expresarse como $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ [32].

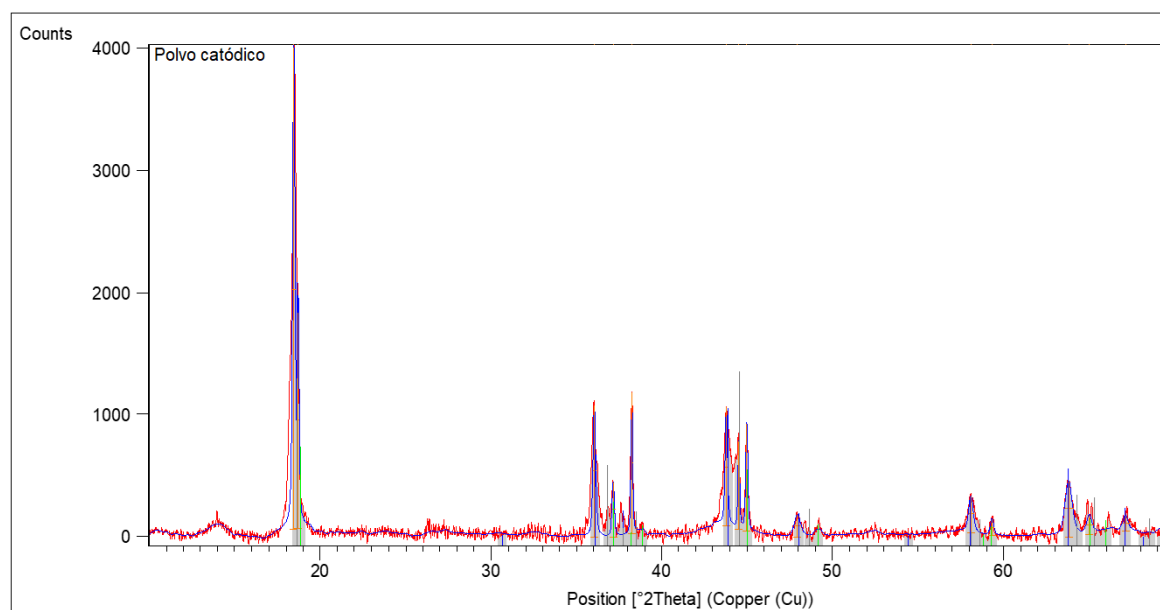


Figura 2-19: Espectro DRX para material catódico objeto de estudio.

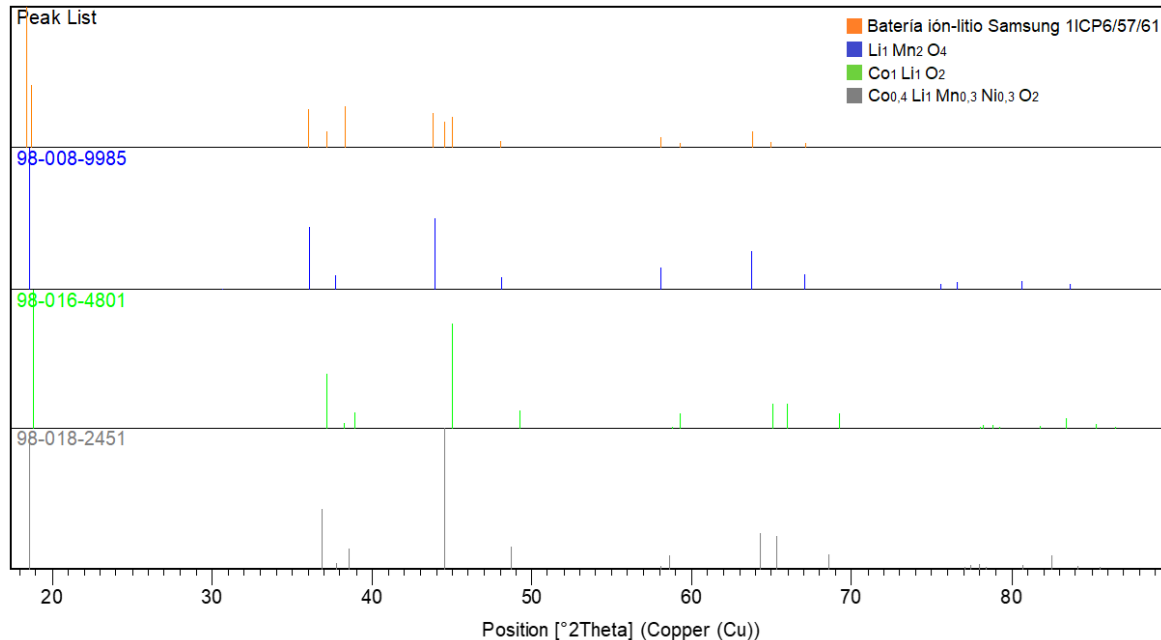


Figura 2-20: DRX Interpretación de las fases cristalinas del material catódico.

2.4.6.2 Análisis por ICP

Para realizar el análisis por ICP del material catódico, se tomó un fragmento de cátodo intacto que se digestó, luego partiendo de la muestra líquida obtenida, se realizó el análisis sobre dos de los elementos más característicos en este tipo de material: cobalto y litio, encontrándose un 9,64% w/w de cobalto siendo este el material de interés, y un 4,08% w/w de litio.

2.5 Conclusiones y recomendaciones

- El desmantelamiento manual de las baterías resultó dispendioso y, aunque es un proceso experimental válido, no resulta práctico para aplicaciones industriales.
- La trituration realizada en una licuadora industrial mostró su eficiencia y rapidez para procesar el material catódico intacto.
- La separación por tamaños (granulometría) mostró que el tamaño de partícula está directamente relacionado con el contenido de material catódico vs. Foil. Este aspecto podría ser investigado en estudios futuros.
- El DRX demostró ser una técnica efectiva para definir el tipo de cátodo contenido en cualquier batería.

2.6 Bibliografía

- [1] L. An and P. Methods, *Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries*. Cham: Springer International Publishing, 2019.
- [2] G. P. Nayaka, K. V. Pai, G. Santhosh, and J. Manjanna, "Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co," *Hydrometallurgy*, vol. 161, pp. 54–57, 2016.
- [3] E. Gratz, Q. Sa, D. Apelian, and Y. Wang, "A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 262, pp. 255–262, 2014.
- [4] J. P. Sánchez, "Análisis composicional y determinación de las etapas de conminución para un proceso de recuperación de cobalto a partir de baterías recicladas de Ion-Litio provenientes de celulares.," p. 93401, 2015.
- [5] N. Knudsen; J.L. Fricke;, "Battery Technology Handbook. Second Edition. Chapter 19. The Disposal of Portable Batteries." 2003.
- [6] "Lithium-based Batteries Information – Battery University." [Online]. Available: https://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries. [Accessed: 09-Mar-2020].
- [7] L. Li, J. Ge, F. Wu, R. Chen, S. Chen, and B. Wu, "Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant," *J. Hazard. Mater.*, vol. 176, no. 1–3, pp. 288–293, 2010.
- [8] L. Chen, X. Tang, Y. Zhang, L. Li, Z. Zeng, and Y. Zhang, "Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries," *Hydrometallurgy*, vol. 108, no. 1–2, pp. 80–86, 2011.
- [9] B. Isidor, "Types of Lithium-ion Batteries – Battery University," Cadex Electronics Inc., 2017. [Online]. Available: https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion. [Accessed: 11-Feb-2020].
- [10] Y. Shao-Horn, L. Croguennec, C. Delmas, E. C. Nelson, and M. A. O'Keefe, "Atomic resolution of lithium ions in LiCoO₂," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 7, pp. 464–467, 2003.
- [11] O. Jankovský, J. Kovařík, J. Leitner, K. Růžicka, and D. Sedmidubský, "Thermodynamic properties of stoichiometric lithium cobaltite LiCoO₂," *Thermochim. Acta*, vol. 634, pp. 26–30, 2016.
- [12] M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. de Picciotto, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, "Electrochemical extraction of lithium from LiMn₂O₄," *Mater. Res. Bull.*, vol. 19, pp. 179–187, 1984.

- [13] M. M. Thackeray et al., "Structural Fatigue in Spinel Electrodes in High Voltage (4 V) Li/LixMn2O4 Cells," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 7–9, 1998.
- [14] X. L. Wang et al., "Visualizing the chemistry and structure dynamics in lithium-ion batteries by in-situ neutron diffraction," *Sci. Rep.*, vol. 2, pp. 1–7, 2012.
- [15] H. Sun and K. Zhao, "Electronic Structure and Comparative Properties of LiNixMnyCozO2 Cathode Materials," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 11, pp. 6002–6010, 2017.
- [16] J. Kim, K. Y. Park, I. Park, J. K. Yoo, J. Hong, and K. Kang, "Thermal stability of Fe-Mn binary olivine cathodes for Li rechargeable batteries," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 24, pp. 11964–11970, 2012.
- [17] J. Wang and X. Sun, "Olivine LiFePO4: The remaining challenges for future energy storage," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 1110–1138, 2015.
- [18] B. Wu, Y. Ren, and N. Li, "LiFePO4 Cathode Material," in *Electric Vehicles The Benefits and Barriers*, September,., vol. 18, no. 5, D. S. Soyulu, Ed. Shanghai, China: InTech, 2011, pp. 199–216.
- [19] Christian Julien, "Wie finde ich die richtige Weiterbildung? Qualitätskriterien, Tipps und Adressen," *Inorganics*, vol. 2, pp. 132–154, 2014.
- [20] C. S. Yudha, S. U. Muzayanha, H. Widiyandari, F. Iskandar, W. Sutopo, and A. Purwanto, "Synthesis of LiNi0.85Co0.14Al0.01O2 Cathode Material and its Performance in an NCA Graphite Full-Battery," *Energies*, vol. 12, p. 1886, 2019.
- [21] L. Zhang, J. Fu, and C. Zhang, "Mechanical composite of Lini0.8Co0.15Al0.05O2/carbon nanotubes with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, pp. 1–7, 2017.
- [22] Y. Makimura et al., "Factors affecting cycling life of LiNi 0.8 Co 0.15 Al 0.05 O 2 for lithium-ion batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 21, pp. 8350–8358, 2016.
- [23] N. V. Tarakina et al., "Defect crystal structure of new TiO(OH) 2 hydroxide and related lithium salt Li 2 TiO 3," *Dalt. Trans.*, vol. 39, no. 35, pp. 8168–8176, 2010.
- [24] T. Zhang, Y. He, F. Wang, L. Ge, X. Zhu, and H. Li, "Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: An approach by multi-analytical techniques," *Waste Manag.*, vol. 34, no. 6, pp. 1051–1058, 2014.
- [25] J. P. Sánchez-echeverri, J. F. Betancur-pulgarín, and L. M. Ocampo-carmona, "Conminución y análisis granulométrico para un proceso de recuperación de cobalto a partir de baterías de teléfonos móviles," *Gestión y Ambient.*, vol. 19, no. 2, pp. 240–251, 2016.

- [26] D. Quintero-Almanza et al., "Recovery of cobalt from spent lithium-ion mobile phone batteries using liquid-liquid extraction," *Batteries*, vol. 5, no. 2, 2019.
- [27] Universitat Autònoma de Barcelona, "ICPs | Servei d'Anàlisi Química," 2016. [Online]. Available: <http://sct.uab.cat/saq/es/content/icps>. [Accessed: 17-Feb-2020].
- [28] "ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN POR PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO. Servicios Técnicos de Investigación." [Online]. Available: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis/espectroscopia-de-emision-por-plasma-de-acoplamiento-inductivo.html>. [Accessed: 23-Apr-2020].
- [29] C. Liu, J. Lin, H. Cao, Y. Zhang, and Z. Sun, "Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review," *J. Clean. Prod.*, vol. 228, no. 1, pp. 801–813, 2019.
- [30] "Unidad de Difracción de Rx." [Online]. Available: <http://www.scai.uma.es/areas/aqcm/drx/drx.html>. [Accessed: 11-Feb-2020].
- [31] "NMC Powder Cathode for Batteries (LiNiMnCoO₂) | Targray." [Online]. Available: <https://www.targray.com/li-ion-battery/cathode-materials/nmc>. [Accessed: 17-Feb-2020].
- [32] "NMC Linimncoo₂ Powder For Lithium Battery - Company Activity - News - Xiamen TOB New Energy Technology Co.,Ltd." [Online]. Available: <https://www.amoytob.com/news/nmc-linimncoo2-powder-for-lithium-battery-19422077.html>. [Accessed: 17-Feb-2020].

Capítulo 3: biolixiviación de Co a partir de material catódico

Resumen

Después de una etapa previa de procesamiento de material catódico, se procedió a realizar la biolixiviación de cobalto, la cual comenzó con la reactivación de varias cepas correspondientes a tres tipos de bacterias acidófilas: *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*Af*), *Leptospirillum ferrooxidans* (*Lf*) y *Acidithiobacillus thiooxidans* (*At*), la cual se realizó en un erlenmeyer de 250 ml, con volumen efectivo de 100 ml, utilizándose medios de cultivo T&K para *Af* y *Lf*, y 9K para *At*, con 4% p/v de azufre como fuente de energía para *At* y 20% v/v sulfato ferroso (FeSO_4) al 3,33% p/v como fuente de energía para *Af* y *Lf*, bajo condiciones de activación de 180 r.p.m. y 30°C, proceso en el cual se lograron activar todas las cepas. Luego, se inició el tamizado de cepas o *screening*, que permitió concluir la viabilidad de realizar el proceso de adaptación de las bacterias en un paso (one-step) o dos pasos (two-steps). El proceso en un paso se realizó manteniendo las características de cultivo aplicadas en la reactivación de las cepas, agregando 0,5% p/v de material catódico durante 21 días. En estos ensayos, todas las cepas demostraron no haber tolerado bien el material catódico, por lo que se concluyó que la posibilidad más efectiva era aplicar un método en dos pasos con la cepa *At* ATCC 19377. En el proceso en dos pasos, se fabricó primero el ácido biogénico, utilizándose medio de cultivo 9K más 4% p/v S° como fuente de energía para la cepa de *At* escogida, la calidad de éste alcanzó $\text{pH} < 0,2$ y una concentración aproximada de sulfatos 115.000 p.p.m. de. En un segundo paso se utilizó el ácido biogénico para ensayos formales de biolixiviación, cada uno de estos se hizo en 100 ml de ácido agregándose en un caso 10% p/v de material catódico intacto, y en otro caso 10 p/v de material catódico triturado, manteniéndose a 180 r.p.m. y 30°C durante 21 días. Estos ensayos arrojaron como resultado un porcentaje de lixiviación del 96,9% para el material catódico intacto, y de 98,5% para el material catódico triturado.

Palabras clave: activación de cepas bacterianas acidófilas, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, biolixiviación de cobalto a partir de material catódico.

Abstract

After a previous stage of cathodic material processing, cobalt bioleaching was carried out, which began with the reactivation of several strains corresponding to three types of acidophilic bacteria: *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*Af*), *Leptospirillum ferrooxidans* (*Lf*) and *Acidithiobacillus thiooxidans* (*At*), which was performed in a 250 ml Erlenmeyer flask, with an effective volume of 100 ml, using T&K culture media for *Af* and *Lf*, and 9K for *At*, with 4% w/v S° as an energy source for *At* and 20% v/v ferrous sulfate (FeSO₄) at 3,33% w/v as an energy source for *Af* and *Lf*, under activation conditions of 180 rpm and 30°C, a process in which all the strains were activated. Then the screening of strains began, which allowed concluding the feasibility of carrying out the adaptation process of the bacteria in one-step, or two-steps. The one-step process was carried out maintaining the culture characteristics applied in the reactivation of the strains but adding 0,5% w/v of cathodic material for 21 days. In these tests all the strains demonstrated did not tolerate the cathodic material well, so it was concluded that the most effective possibility was to apply a two-step method with the *At* ATCC 19377 strain. In the two-step process, biogenic acid was manufactured in a first step, using 9K culture medium plus 4% w/v S° as an energy source for the chosen at strain, its quality reached pH<0,2 and ≈115.000 ppm sulfate concentration. In a second step, biogenic acid was used for formal bioleaching tests, each one was made in 100 ml of acid, adding in one case 10% w/v of intact cathodic material, and in another case 10 w/v of material crushed cathode, holding at 180 rpm and 30°C for 21 days. These tests yielded a leaching rate of 96,9% for intact cathode material, and 98,5% for ground cathode material.

Keywords: activation of acidophilic bacterial strains, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, bioleaching of cobalt from cathodic material.

3.1 Introducción

La biohidrometalurgia surge como respuesta a la recuperación de minerales de baja ley, presas de relaves y por supuesto, residuos electrónicos de cualquier tipo (incluidas las baterías ion-litio), además de ser una alternativa económica y ambientalmente más limpia [1]. Tanto hongos como bacterias son capaces de producir agentes lixiviantes. En el caso de las bacterias acidófilas, lo hacen por medio de la generación del agente oxidante, ion hierro (III), y la posterior oxidación de los compuestos de azufre resultantes de la disolución [2], o bien produciéndolo directamente de este último mecanismo, lo cual dependerá del tipo de bacteria utilizada.

Los procesos biohidrometalúrgicos presentan menores costos y pocos requisitos industriales con relación a los procesos hidrometalúrgicos. El procesamiento biohidrometalúrgico es similar a los ciclos de metales biogeoquímicos naturales y, por ende reduce la demanda de recursos energéticos [3].

La biolixiviación ha demostrado ser una de las tecnologías más prometedoras del sector metalúrgico. Sin embargo, la biolixiviación de metales provenientes de residuos electrónicos todavía está en una etapa inmadura [4]. Específicamente en el reciclaje de baterías ion-litio se han hecho investigaciones a escala de laboratorio, consiguiendo recuperaciones significativas de cobalto, algunas incluso en un rango de 95-100% [5], [6]. Por lo cual resulta alentador continuar trabajando en pro del reciclaje de este tipo de baterías con el fin de recuperar cobalto proveniente de una fuente secundaria tan abundante como los son las baterías ion-litio gastadas [7].

3.2 Marco teórico

La biolixiviación es un método que ha sido aplicado para la extracción de cobalto, litio, y otros metales existentes en el material catódico de las baterías ion-litio. Aunque también se usan algunos hongos, se emplean mayormente bacterias quimiolitotróficas, acidófilas, utilizándose como fuente de energía azufre elemental y/o iones ferrosos según el caso, lo cual se metaboliza en un medio lixiviante de ácido sulfúrico y/o iones férricos [3]. Por el momento la biolixiviación directa de cobalto ha resultado ser de cinética lenta, que aunque es barato, aún es limitado en aplicaciones industriales [8].

De forma general existen dos mecanismos de biolixiviación: directa e indirecta. El mecanismo directo se da por la acción bacteriana dónde las reacciones químicas son catalizadas enzimáticamente e implica el contacto físico de los microorganismos con el mineral [9]. En el mecanismo indirecto se dan reacciones químicas, sean o no sean enzimáticas, sin que haya contacto físico entre los microorganismos y el mineral, esto sin que se desconozca el papel de este mecanismo en la formación de reactivos químicos que participan en el proceso [9]. Así entonces, el microorganismo primero produce metabolitos primarios y secundarios, que luego van a propiciar el proceso de lixiviación. Luego, el material o mineral a lixiviar entra en contacto con el medio generado por los microorganismos [10].

En los procesos en un paso (*one-step*) se recurre al mecanismo directo en el que el mineral interactúa con el medio, el sustrato energético y el mineral a lixiviar. En dos pasos (*two-steps*) se recurre al mecanismo indirecto, en el que los microorganismos generan el medio lixivante, y posteriormente se agrega el mineral para ser lixiviado. Existe además una forma intermedia de hacerlo, en la que justo en la fase logarítmica de crecimiento de las bacterias se agrega el material a lixiviar [5].

Existen varios tipos de microorganismos (bacterias y hongos), capaces de generar agentes lixiviantes que permitan la recuperación de cobalto a partir de residuos de baterías ion-litio. Entre los hongos resalta especialmente el uso de *Aspergillus niger* [11], [12], y entre las bacterias se ha usado *Acidithiobacillus ferrooxidans* [5], [10], [13], cultivos mixtos de *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Acidithiobacillus thiooxidans* [10], [14], cultivos mixtos de *Acidithiobacillus thiooxidans* y *Leptospirillum ferriphilum* [12], entre otros; obteniéndose mejores resultados de disolución de cobalto mediante la utilización de bacterias.

3.2.1 *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Af)

La *Acidithiobacillus ferrooxidans* es una bacteria gramnegativa en forma de bacilo, acidófila por naturaleza y obligatoriamente quimiolitotrófica para la nutrición. Puede crecer con hierro ferroso como único sustrato de energía por oxidación del hierro ferroso [10], aunque puede hacerlo también con azufre, pero de una forma más lenta, siendo posible su crecimiento con ambas fuentes de energía [15]. Su pH óptimo de crecimiento es de 2,5 y el rango de temperatura óptimo para su crecimiento está entre 30 y 35°C [10].

La *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*Af*) es hasta la fecha la bacteria más comúnmente utilizada en los ensayos de obtención de cobalto a partir de desechos de baterías ion-litio [8], [16]. En la Tabla 3-1 se presentan algunos trabajos en los que se han utilizado cepas de esta bacteria y los resultados de recuperación de cobalto obtenidos.

Tabla 3-1: Antecedentes de recuperación de cobalto con *Af*

Cepa	One step	Intermedio	Two steps	Medio	Fuente de energía	Inóculo	Tiempo	% lixiviación de Co	Observación	Ref.
ATCC 19859	x			9K	S° y Fe(II)	10%	20 días	65,00%	-	[17]
Natural, tomada de drenaje ácido en Dexing Mine, Jiangxi, China		x		9K	FeSO ₄	5%	7 días	47,60%	-	[13]
Natural, tomada de drenaje ácido en Dexing Mine, Jiangxi, China		x		9K	FeSO ₄	5%	7 días	98,40%	Se adicionaron iones de Ag	[5]
Natural, tomada de drenaje ácido en Dexing Mine, Jiangxi, China		x		9K	FeSO ₄	5%	6 días	99,99%	Se adicionaron iones de Cu	[6]

3.2.2 *Leptospirillum ferrooxidans* (*Lf*)

La *Leptospirillum ferrooxidans* es una bacteria gramnegativa, acidófila, aeróbica, con forma de bacilo curvo pequeño, su tamaño va de 0,3 a 0,6 por 1,0 a 3,3 μm . Son móviles mediante un solo flagelo polar. El rango de pH óptimo para su crecimiento varía de 2,5 a 3,0. Sólo puede oxidar el hierro ferroso para obtener energía para su crecimiento [10].

No se encontraron evidencias de que la *Lf* se haya usado en la recuperación de cobalto a partir de baterías ion-litio, esto puede deberse a su crecimiento lento si se compara con *Af*, además son menos tolerantes a la inhibición del hierro y aire en un tiempo prolongado [18].

3.2.3 *Acidithiobacillus thiooxidans* (*At*)

La *Acidithiobacillus thiooxidans* es una bacteria móvil que tiene un flagelo polar como el organelo locomotor. Deriva energía únicamente a través de la oxidación de compuestos reducidos de azufre, no puede oxidar hierro o pirita, pero ha podido crecer en azufre a

partir de piritita en cocultivo con *Leptospirillum ferrooxidans* y/o *Acidithiobacillus ferrooxidans*, por ser oxidantes de hierro. Las *At* son bacterias gramnegativas en forma de bacilo, acidófilas por naturaleza y obligatoriamente quimiolitotróficas para la nutrición. El pH óptimo para su crecimiento está entre 2 y 3, y el rango de temperatura óptimo para el crecimiento está entre 28 y 30°C [10].

Las *At* se han usado en la recuperación de cobalto a partir de baterías ion-litio pero se ha hecho principalmente a partir de cultivos mixtos de *At* con otros microorganismos acidófilos. Por ejemplo, en biolixiviaciones llevadas a cabo con cultivos mixtos de *Af* y *At* se han logrado porcentajes de lixiviación de cobalto del 50,4% [14], del 90% [10] y en cultivos mixtos de *Leptospirillum ferriphilum* y *At* se han logrado porcentajes de lixiviación de cobalto del 96% [19].

3.2.4 Otros microorganismos

A menudo se utilizan cultivos mixtos de bacterias acidófilas y/o hongos, en algunas ocasiones obtenidos de laboratorios o de minas con drenajes ácidos, y aunque normalmente se identifican los tipos de microorganismo, otras veces solo se refieren a ellas como bacterias acidófilas. En la Tabla 3-2 se muestran algunos casos de dichos microorganismos con su lugar de origen (si éste está disponible) y con los resultados obtenidos en cuanto a lixiviación de Co.

Tabla 3-2: Antecedentes de recuperación de cobalto con *Af*

Microorganismo(s) utilizado(s)	Obtención de las bacterias/hongos	Lixiviación de Co	Ref.
<i>Acidithiobacillus</i> (oxidantes de azufre y oxidantes de hierro)	Anshan Mountain, Liaoning Province, North China	1068 mg/l	[2]
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> y <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	-	90,00%	[10]
<i>Geobacter sulfurreducens</i> (38%), <i>Bacteroidetes</i> sp. (14%), <i>Pseudomonas</i> sp. (11%), <i>Burkholderiales</i> sp. (8%), <i>Comamonadaceae</i> sp. (6%) y otros (23%).	-	70,50%	[20]

Aspergillus niger	Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST) in Tehran, Iran PTCC 5210	45,00%	[12]
Acidithiobacillus thiooxidans Leptospirillum ferriphilum	Mine site in Shanxi Province, north China	96,00%	[19]
Aspergillus niger	Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST) in Tehran, Iran PTCC 5210	64,00%	[11]
Acidithiobacillus ferrooxidans y Acidithiobacillus thiooxidans	Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST) in Tehran, Iran A. ferrooxidans: PTCC 1647 (mina de cobre Kerman Sarcheshmeh) A. thiooxidans: PTCC 1717	50,40%	[14]
Bacterias acidófilas (oxidantes de azufre y oxidantes de hierro)	Yunnan Province, China	91,45%	[21]

3.3 Materiales y métodos

La manera en la que se realizó la reactivación y tamizado de cepas, la elección del método de biolixiviación para el material catódico, el desarrollo de éste y la evaluación de la solución madre obtenida en el proceso, así como los equipos utilizados para todos los controles y medidas, se explican a continuación.

3.3.1 Reactivación de las cepas

Se reactivaron tres tipos de bacterias acidófilas, 12 cepas para *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Af), 4 cepas para *Leptospirillum ferrooxidans* (Lf) y 5 cepas *Acidithiobacillus thiooxidans* (At), todas éstas, disponibles en el Laboratorio de Biomineralogía y Biohidrometalurgia, y adquiridas por éste de la *American Type Culture Collection* (ATCC) [22] y del *Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen* (DSMZ) [23]. La reactivación se realizó en enrlenmeyer de 250 ml, con 100 ml de volumen efectivo, utilizándose medio de cultivo 9K [24] para At y T&K [25] para Af y Lf, con 4% p/v de azufre elemental (S°) como fuente de energía para At [26], y 20% v/v sulfato ferroso (FeSO₄) al 3,33% p/v como fuente de energía para Af y Lf [27], a todas las cepas se les agregó 10% v/v de inóculo, además de esto, para cada tipo de bacteria, se llevó un blanco abiótico, en

todos los casos se ajustó el pH a 1,8. Una vez completados los 100 ml efectivos en cada cultivo, bajo las condiciones antes descritas, se montaron en un agitador orbital marca Centricol a 30°C y 180 r.p.m., dejándose allí bajo control periódico de pH y potencial redox (E_h), el cual se llevó a cabo con un equipo multiparámetro HQ40d multi HACH [28], se utilizó una sonda HACH PHC301 [29] para medir el pH, y una sonda HACH MTC301 [30] para medir el E_h . Las cepas estuvieron en cultivo durante un tiempo que permitiera evaluar el comportamiento y asegurar la activación de éstas, teniéndose un tope máximo de 21 días. Una vez activadas se almacenaron en nevera a 4°C para utilizarse posteriormente como inóculo.

3.3.2 Tamizado de cepas o screening y adaptación

Estos ensayos se realizaron manteniendo las mismas características de cultivo descritas en el ítem anterior, pero agregándose un 0,5% p/v de material catódico en cada erlenmeyer, y haciéndose cada uno por duplicado. Se realizó control periódico de pH, E_h y biomasa. Ésta se midió utilizando un microscopio biológico binocular CX31 marca OLYMPUS [31], y una cámara Neubauer improved marca Boeco con una profundidad de 1/10 mm [32]. En la Figura 3-1 puede verse que este tipo de cámara consiste en una cuadrícula de recuento con 9 cuadrados grandes de un 1mm^2 cada uno, los 4 cuadrados grandes de las esquinas señalados con una "L" (designados así, ya que es dónde normalmente se cuentan los leucocitos en el ámbito clínico) están divididos en 16 cuadrados con aristas de 0,25 mm, el cuadrado grande central está dividido en 25 cuadrados medianos (5 de ellos designados con la letra "E", ya que es dónde normalmente cuentan los eritrocitos en el ámbito clínico) con aristas de 0,2 mm estando cada cuadrado mediano subdividido en 16 cuadrados pequeños con aristas de 0,05 mm y una superficie de $0,0025\text{ mm}^2$ [33]. Se realizó el recuento utilizando los 4 cuadrados grandes de las esquinas y el cuadrado grande central, obteniéndose luego, con la dilución, el número de celdas por cada mililitro (#c/ml). Los ensayos se llevaron a cabo durante 21 días.

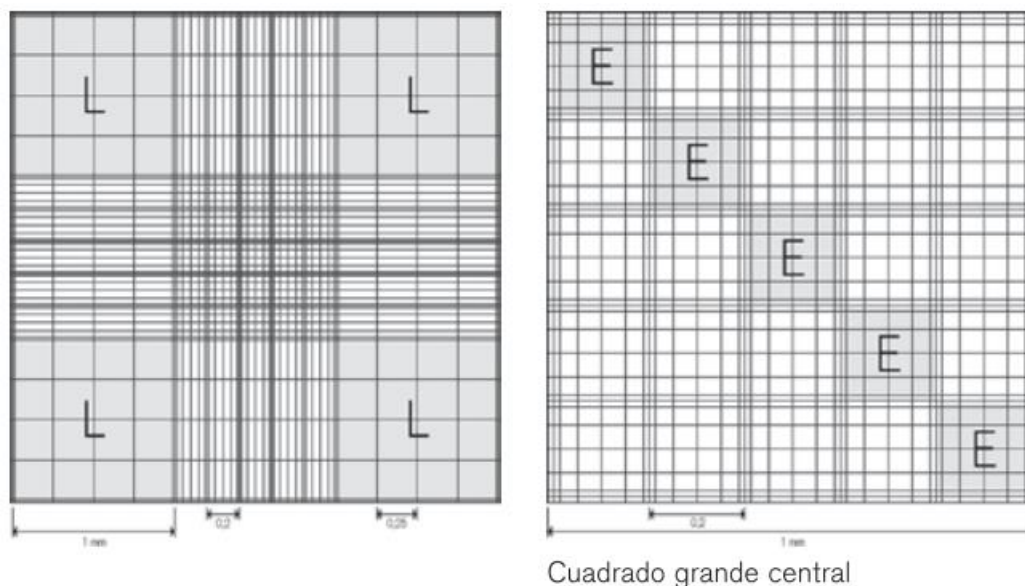


Figura 3-1: Descripción cámara Neubauer improved [33]

3.3.3 Elección del método de biolixiviación (one-step/two-steps)

Con base en los resultados experimentales obtenidos en el *screening* y antecedentes registrados, se definió como la posibilidad más efectiva aplicar un método en dos pasos con *At* cepa ATCC 19377.

3.3.4 Desarrollo del método de lixiviación

Se aplicó el método en dos pasos. En el primer paso se fabricó el ácido biogénico con *At* ATCC 19377, para este fin se prepararon erlenmeyer de 500 ml, con 200 ml de volumen efectivo, utilizándose medio de cultivo 9K [24] más 4% p/v de azufre elemental (S^0) como fuente de energía [26], además de 10% v/v de inóculo, y el blanco abiótico correspondiente, el pH se ajustó a 1,8. La producción del ácido se llevó a cabo en un agitador orbital marca Centricol a 30°C y 180 r.p.m., dejándose allí bajo control periódico de pH, E_h , biomasa y sulfatos. La determinación de sulfatos se efectuó bajo el método de prueba estándar para el ion sulfato en agua ASTM D516-16 [34], utilizándose un espectrofotómetro UV-vis marca Thermo GENESYS UV 10. La producción del ácido se realizó durante 21 días y, al final se realizó un filtrado de éste a 0,45 μm . En el segundo paso se realizaron los ensayos formales de biolixiviación, utilizándose el ácido biogénico fabricado en el primer paso como medio lixivante para el material catódico, para este fin se prepararon erlenmeyer de 250 ml, con 100 ml de volumen efectivo de ácido biogénico, a los cuales se les agregó por un

lado 10% p/v de material catódico intacto, y por otro 10% p/v de material catódico triturado, además de un blanco al que no se le agregó material catódico, cada uno de estos ensayos fue realizado por duplicado. Este proceso se llevó a cabo en un agitador orbital marca Centricol a 30°C y 180 r.p.m. a lo largo de 21 días, durante los cuales se tuvo control periódico de pH, E_h , sulfatos y cobalto. La determinación de cobalto se efectuó bajo el método de determinación colorimétrica de cobalto con tiocianato de amonio [35], utilizándose un espectrofotómetro UV-vis marca Thermo GENESYS UV 10.

3.3.5 Evaluación de la solución madre

Se realizó la medición de cobalto en el día 21 de biolixiviación, esto bajo el método de determinación colorimétrica de cobalto con tiocianato de amonio [35] por medio de un espectrofotómetro UV-vis marca Thermo GENESYS UV 10, ensayo por medio del cual se pudo definir el porcentaje lixiviación obtenido, con base en los resultados de este ensayo dados en p.p.m. y el conocimiento previo del porcentaje de cobalto de la muestra obtenido por ICP.

En la Figura 3-2 pueden verse etapas que se llevaron a cabo durante la fase experimental de biolixiviación, mostrándose en verde la ruta seguida conforme a los resultados obtenidos. Se inició con la reactivación de las cepas para los tres tipos de bacterias acidófilas, etapa en la cual se prepararon las bacterias para poder realizar el tamizado o *screening*, eligiendo así la mejor cepa de cada tipo de bacteria y definiendo si era posible adaptar las bacterias al material de trabajo, con el fin, entre otros, de definir si se procedía a trabajar en un paso (*one-step*), con la cepa más tolerante al material, o si era más conveniente trabajar en dos pasos (*two-step*) utilizando la bacteria que pudiera producir un mejor ácido biogénico.

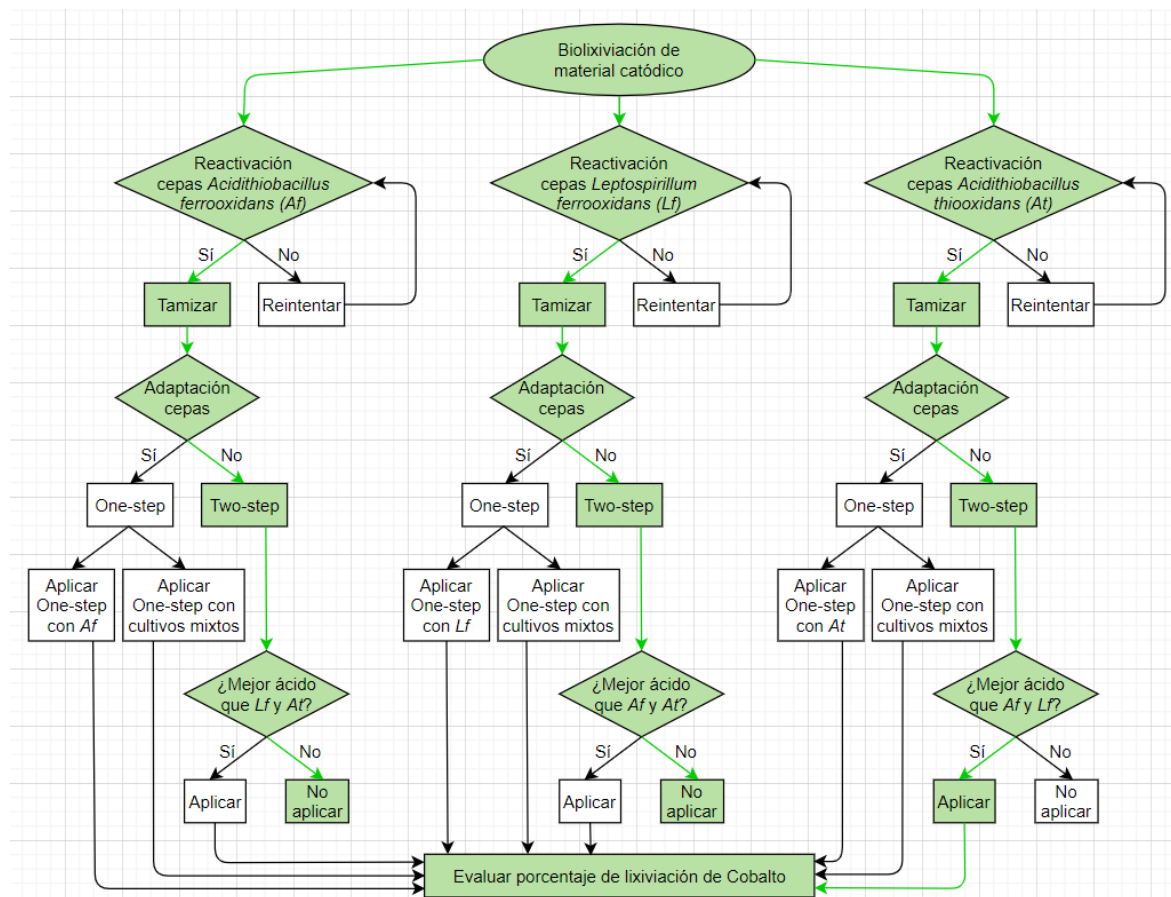


Figura 3-2: Diagrama de flujo biolixiviación de cobalto a partir de material catódico.

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Reactivación de las cepas

Se decidió reactivar las cepas de los tres tipos diferentes de bacterias acidófilas disponibles en el Laboratorio de Biomineralogía y Biohidrometalurgia (*Af*, *Lf* y *At*). Se evaluó la activación de las bacterias tipo *Af* y *Lf* respecto al incremento del potencial redox (E_h) y la activación de las bacterias tipo *At* se evaluó respecto a la disminución del pH, producto de la acción bacteriana. En todos los procesos experimentales correspondientes a la reactivación de las cepas se llevó un blanco abiótico, y se hizo control periódico de pH y E_h . En la Tabla 3-3 se muestra una relación de las diferentes cepas reactivadas.

Tabla 3-3: Cepas reactivadas

	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans (Af)</i>	<i>Leptospirillum ferrooxidans (Lf)</i>	<i>Acidithiobacillus thiooxidans (At)</i>
Cepas	Af DSMZ 584	Lf DSMZ 1929	At DSMZ 9463
	Af ATCC 2880 (22)	Lf DSMZ 2705	At DSMZ 11478
	Af DSMZ 14882	Lf DSMZ 1931	At DSMZ 504
	Af DSMZ 17398	Lf DSMZ 2391	At ATCC 15494
	Af DSMZ 585		At ATCC 19377
	Af DSMZ 11477		
	Af DSMZ 583		
	Af DSMZ 9464		
	Af DSMZ 2380 (23)		
	Af DSMZ 24419		
	Af DSMZ 1927		
	Af DSMZ 9465		

3.4.1.1 *Acidithiobacillus ferrooxidans (Af)*

En el caso de las *Af*, justo después de ajustar el pH a 1,8 en el día 0 (Figura 3-3) se llevó el control del proceso respecto al E_h . Como puede verse en la Figura 3-4 para el segundo día se habían activado la mayoría de las cepas llegando a un punto en el que se mantuvieron durante los siguientes días (cercano a los 600 mV), a excepción de las cepas DSMZ 2380 (23), DSMZ 24419 y ATCC 2880 (22), que se activaron para el tercer y sexto día respectivamente, manteniéndose todas sobre un E_h constante alrededor de los 600 mV hasta el día 15, momento en el cual se almacenaron las cepas en nevera a 4°C para su uso posterior. Vale la pena observar que la cepa ATCC 2880 (22) aumentó en pH al mismo tiempo que aumentó en E_h , estuvo en una fase lag durante los primeros 3 días, pero fue la cepa que al final llegó a un E_h más alto. Es notable también que un grupo de cepas aumentó su pH en el día 1 para caer en el día 2 a valores cercanos a 1,9, y que las restantes disminuyeron su pH para aumentar en el día 2 llegando también a valores contiguos a 1,9, momento a partir de cual se movieron en valores muy cercanos, manteniéndose relativamente constantes hasta el 12, a partir del cual cae el pH en todas las cepas.

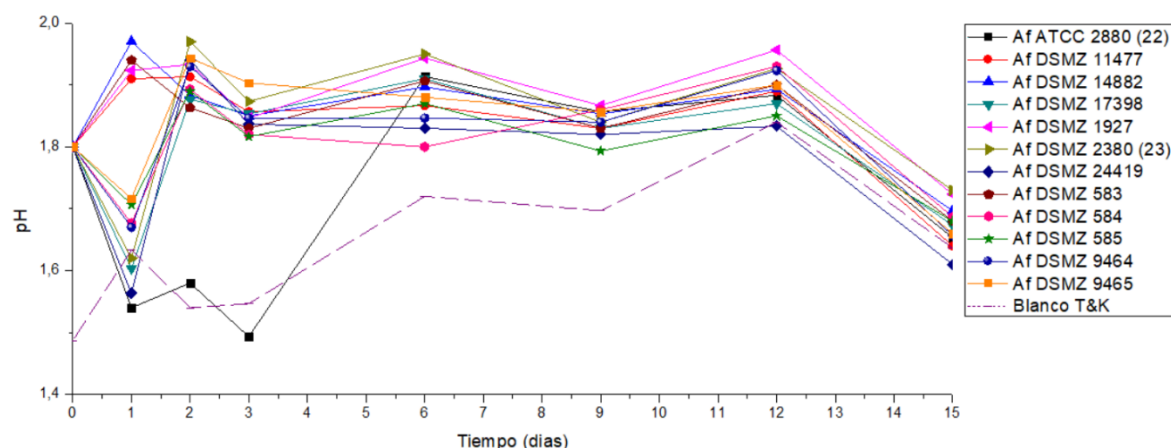


Figura 3-3: Curva de pH durante la activación de las cepas de *Af*

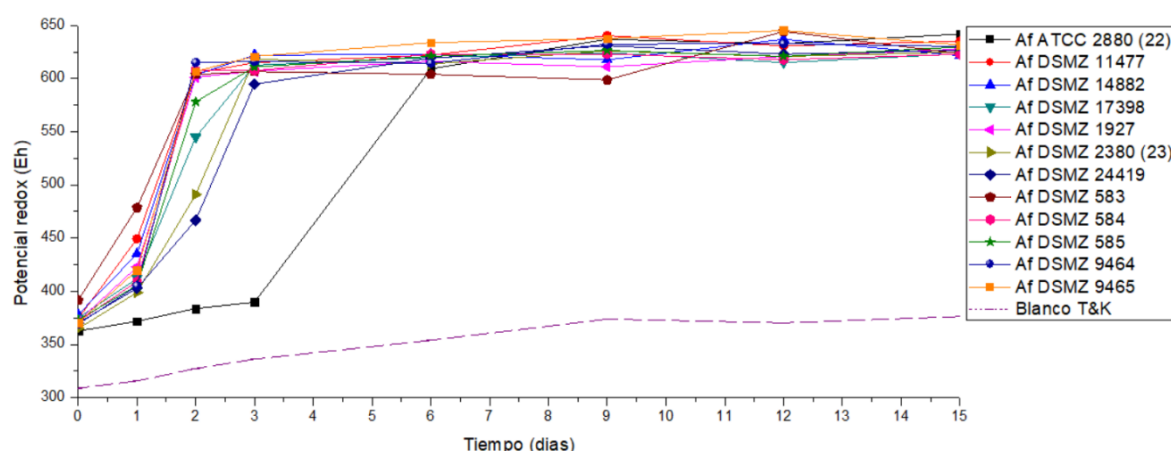


Figura 3-4: Curva de E_h durante la activación de las cepas de *Af*

3.4.1.2 *Leptospirillum ferrooxidans* (*Lf*)

En el caso de las *Lf*, al igual que en el proceso anterior se ajustó el pH a 1,8 en el día 0 (Figura 3-5) y se llevó el control del proceso respecto al E_h . Como se observa en la Figura 3-6 dos de las cepas (DSMZ 1929 y DSMZ 2705) fueron las primeras en activarse en día 3, mientras que la cepa DSMZ 2391 se activó en el día 6 y la cepa DSMZ 1931 lo hizo el día 12. Es posible advertir, que a partiendo del día de su activación, las diferentes cepas se mantuvieron en un E_h estable, cercano a 625 mV hasta el día 18, fecha en la cual se almacenaron las cepas en nevera a 4°C. Puede notarse además, que parece haber una relación directa entre el pH durante los primeros días y el aumento de E_h , ya las dos cepas que presentaron un mayor pH los primeros días, se activaron primero, y las otras dos cepas en su orden de mayor a menor pH, se activaron después.

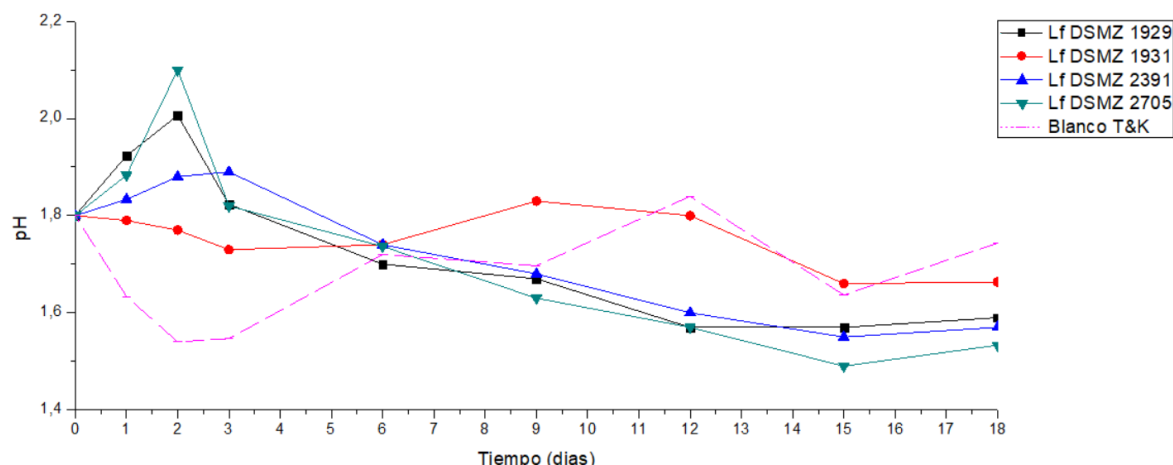


Figura 3-5: Curva de pH durante la activación de las cepas de *Lf*

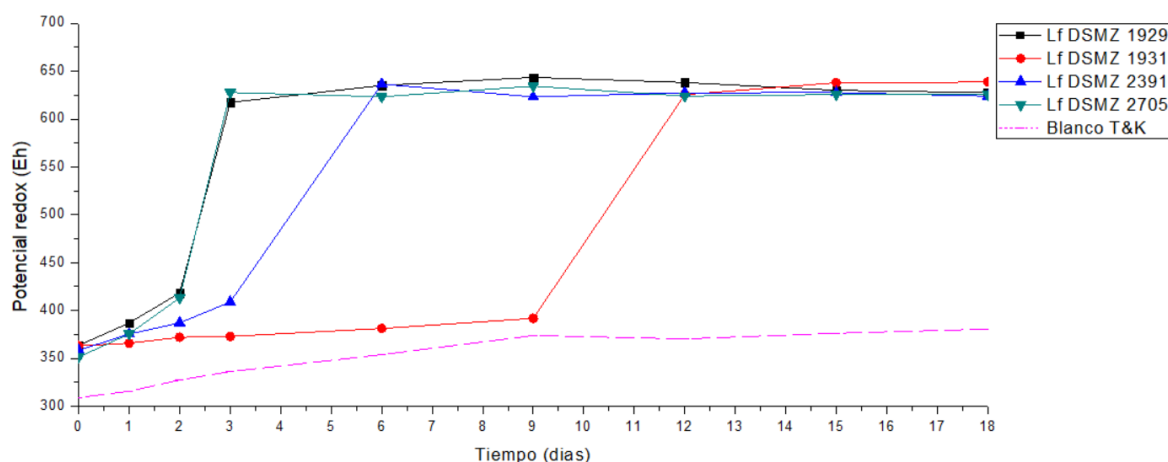


Figura 3-6: Curva de E_h durante la activación de las cepas de *Lf*

3.4.1.3 *Acidithiobacillus thiooxidans* (*At*)

En el caso de las *At*, nuevamente el pH se ajustó a 1,8 en el día 0 (Figura 3-7), y se midió el E_h durante el proceso (Figura 3-8), pero el control real se llevó a cabo con la medición periódica de pH, considerándose la disminución del pH hasta un punto más o menos constante, el punto de activación. Así entonces, tal como se muestra en la Figura 3-7 para día 3, la mayoría de las cepas llegó a un pH entre 0,4 y 0,8 en el que se mantuvieron hasta el día 12, a excepción de la DSMZ 504 que recién logró disminuir su pH pasado el día 6, y se mantuvo constante hasta el día 12, fecha en la cual todas las cepas se almacenaron en nevera a 4°C, para utilizarse como inóculo en la siguiente etapa. En destacable, además, que en las *At*, el E_h , parece ser inversamente proporcional al pH, es decir, mientras el pH

disminuyó, el E_h aumentó, no en la misma proporción para todas las cepas, pero este comportamiento es notable si vemos las figuras 3-7 y 3-8.

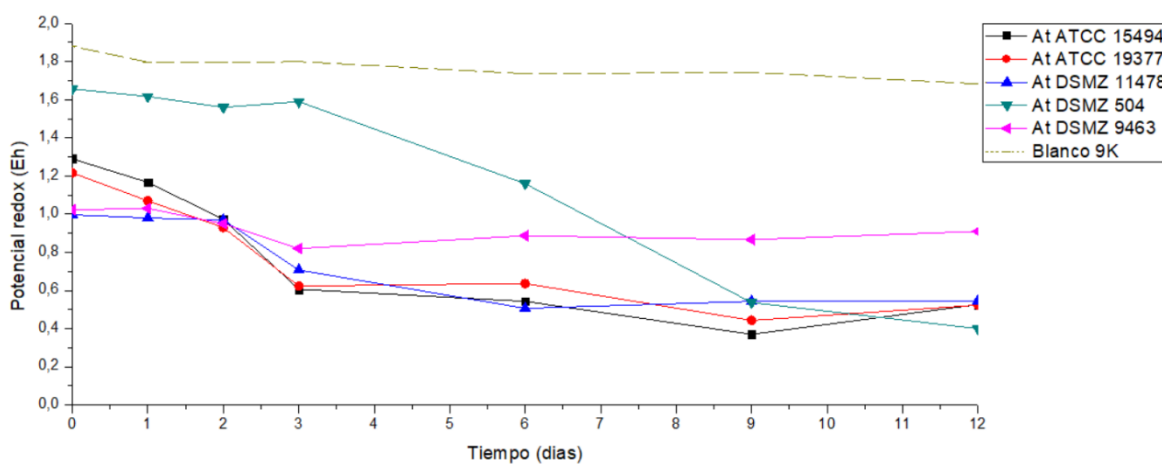


Figura 3-7: Curva de pH durante la activación de las cepas de At

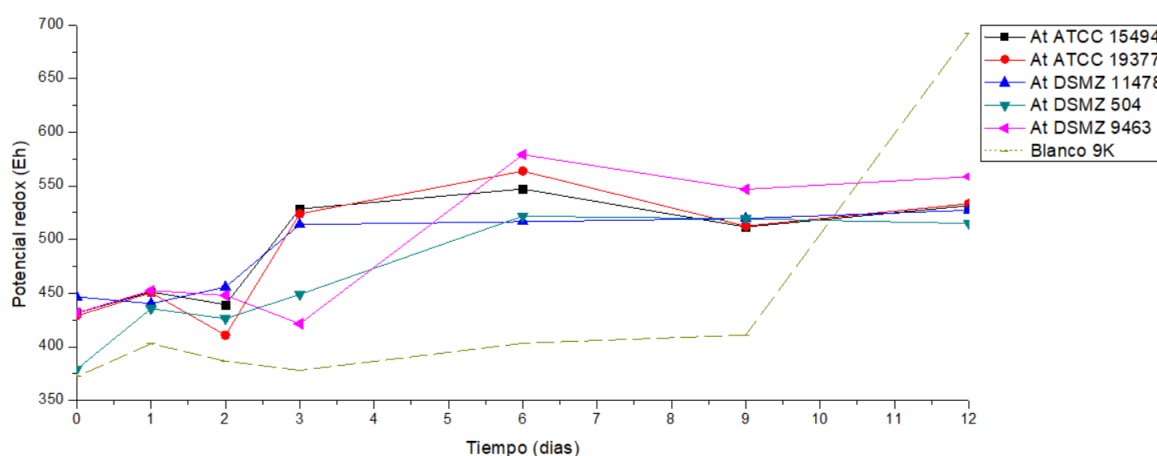


Figura 3-8: Curva de E_h durante la activación de las cepas de At

3.4.2 Tamizado de cepas o screening y adaptación

Se hizo un tamizado de cepas o *screening*, con el fin de definir el nivel de desempeño que tenían las diferentes cepas, de alguna manera asociado en principio a la resistencia que mostraron éstas al material con el que se trabajó. En este caso en particular el *screening* fue la herramienta que permitió concluir qué tan viable era comenzar una adaptación a las bacterias para trabajar en un paso la lixiviación del material catódico (*One-step*), o si por el contrario era más conveniente realizar todo el proceso en dos pasos (*Two-step*). De cualquier manera, los resultados aquí obtenidos no le quitan viabilidad a una exploración en el futuro de cualquiera de los dos procesos.

Estos ensayos se realizaron manteniendo las condiciones que fueron descritas anteriormente: pH, agitación, temperatura, y medio para cada una de las cepas, agregando un 0,5 p/v de material catódico, usando los erlenmeyer de 250 ml, con un volumen efectivo de 100 ml, con el fin de probar la tolerancia de las bacterias al material catódico. En este procedimiento, al igual que con la activación de las cepas, también se hizo un blanco abiótico. Se decidió realizar el ensayo de *screening* con poco material, ya que en concentraciones relativamente elevadas los metales contenidos pueden ser de carácter tóxico [36], [37].

El *screening* se realizó con cada una de las cepas activadas para cada tipo de bacteria acidófila, realizándose cada uno de los experimentos por duplicado, a lo largo de 21 días (A y B), y haciendo medidad pH, E_h y biomasa los días 1, 2 y 3 y posteriormente cada tres días hasta el día 21, teniendo en cuenta como factor decisivo el comportamiento del E_h para las cepas *Af* y *Lf*, y el pH para las cepas de *At*.

3.4.2.1 *Acidithiobacillus ferrooxidans (Af)*

A continuación, puede verse el comportamiento del pH (Figura 3-9), E_h (Figura 3-10) y biomasa (Figura 3-11). La biomasa de la mayoría las cepas fue en declive desde el comienzo del ensayo; respecto al pH de las cepas de *Af* durante esta fase, se pudo notar que todas las cepas tuvieron un gran aumento, que se mantuvo relativamente constante ($3 < \text{pH} < 4$) hasta el día 21, y el E_h , se comportó de forma inversamente proporcional manteniéndose durante todo el ensayo en un rango de 200-300 mV para todas las cepas, viéndose bastante disminuido frente a su comportamiento en el *screening*. Y aunque fue notable que una de las cepas (DSMZ 9465) fue relativamente más tolerante, no fue suficiente para que llegara a un punto de activación, o para que la acción de las bacterias lograra disminuir pH y aumentar E_h a un punto considerable. De esta manera, para los ensayos con las cepas de *Af*, se concluye que bajo estas condiciones ninguna de las cepas a lo largo de los 21 días logró resistir el material de trabajo.

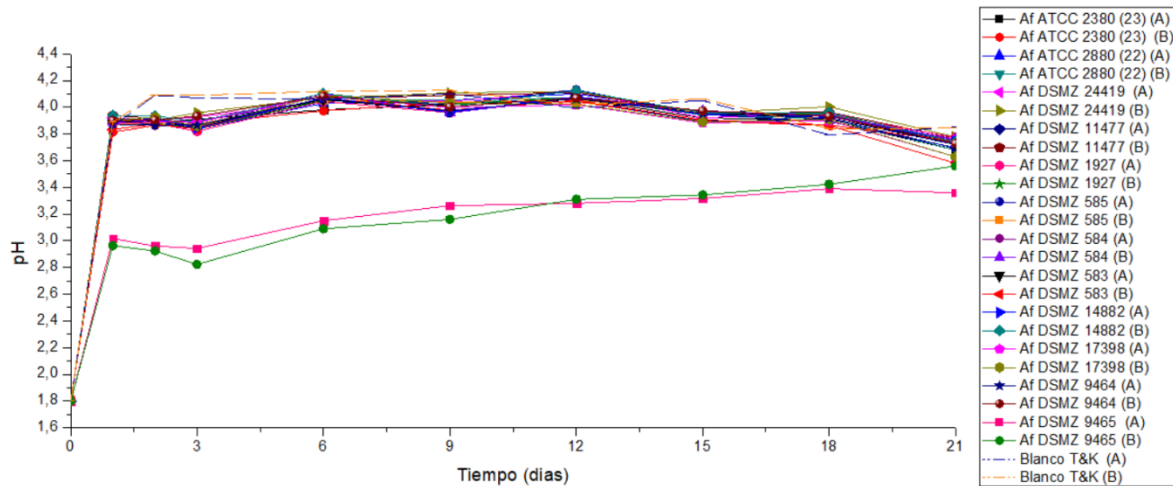


Figura 3-9: Curva de pH durante el screening 0,5% de las cepas de *Af*

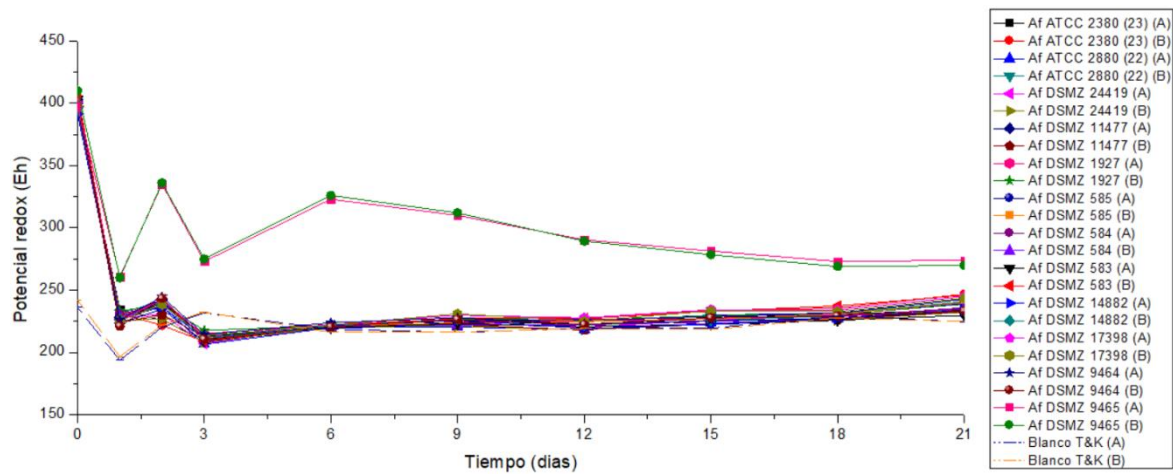


Figura 3-10: Curva de E_h durante el screening 0,5% de las cepas de *Af*

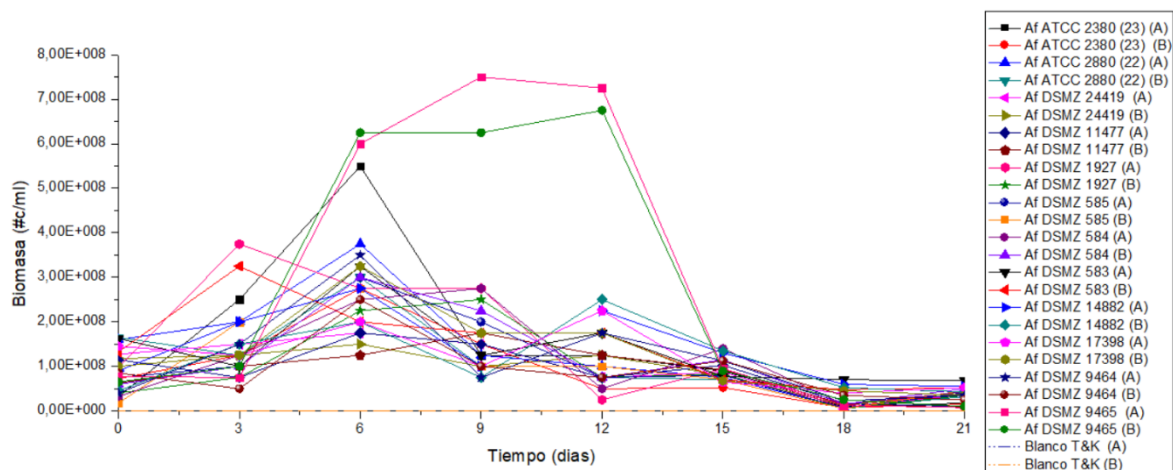


Figura 3-11: Curva de Biomasa durante el screening 0,5% de las cepas de *Af*

3.4.2.2 *Leptospirillum ferrooxidans* (Lf)

A continuación, puede verse el comportamiento del pH (Figura 3-12), E_h (Figura 3-13) y biomasa (Figura 3-14), en los ensayos donde se usaron las cepas de *Lf*. La biomasa de todas las cepas disminuyó abruptamente desde el primer día, sin embargo la acción de las bacterias fue notable luego de unos días de ensayo, el pH aumentó abruptamente, y luego disminuyó de forma paulatina, y el E_h , se comportó de forma inversa, mostrando un declive abrupto y una recuperación paulatina, dónde aumentó levemente, sin embargo éste E_h , no logró superar el medido en el día cero, por lo cual se concluye que bajo estas condiciones ninguna de las cepas, a lo largo de los 21 días, logró resistir el material de trabajo.

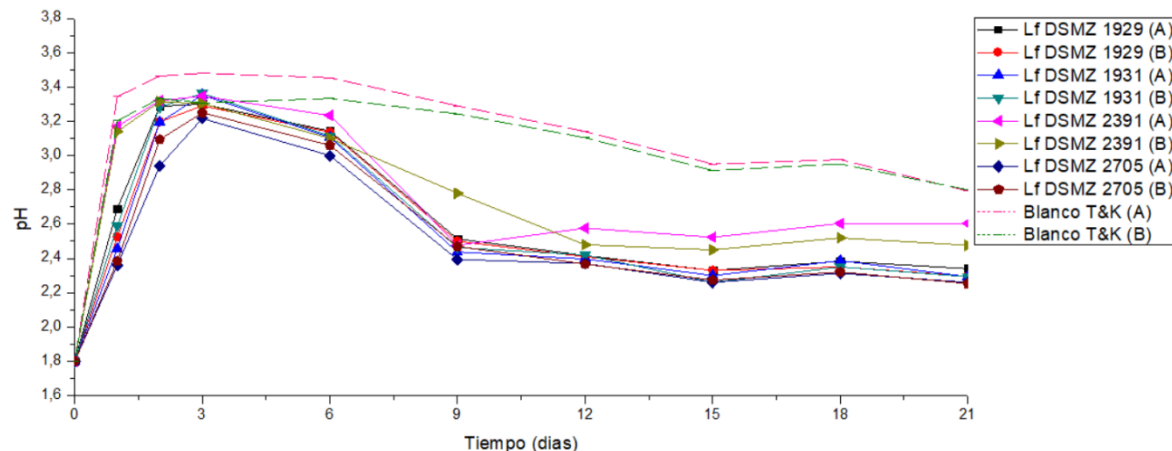


Figura 3-12: Curva de pH durante el screening 0,5% de las cepas de *Lf*

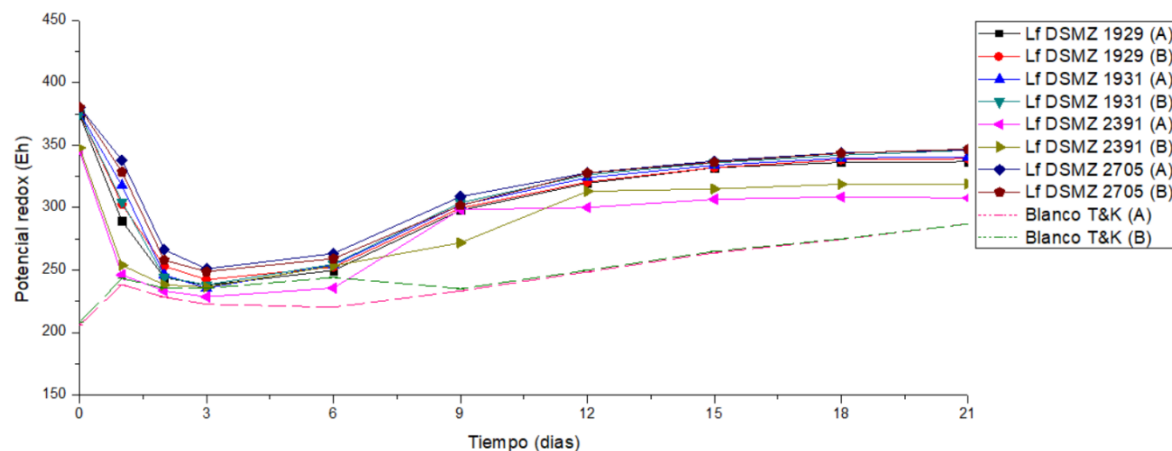


Figura 3-13: Curva de E_h durante el screening de las cepas de *Lf*

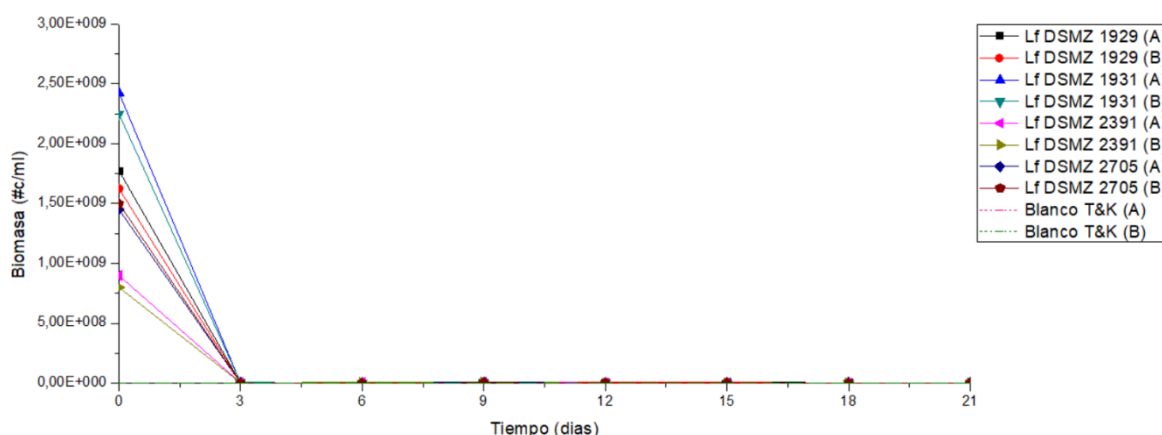


Figura 3-14: Curva de Biomasa durante el screening 0,5% de las cepas de *Lf*

3.4.2.3 *Acidithiobacillus thiooxidans* (*At*)

A continuación, puede verse el comportamiento del pH (Figura 3-15), E_h (Figura 3-16) y biomasa (Figura 3-17), en los ensayos hechos con las cepas de *At*, dónde es notable que la biomasa tuvo algunos incrementos para luego verse muy reducida en algunas de las cepas, respecto al E_h , todas las cepas mostraron una disminución y aumento en los primeros tres días, para mantenerse relativamente constante a partir del día 3 y hasta el día 21; adicionalmente se observó un comportamiento de pH variado, donde algunas cepas lo disminuyeron un poco y se mantuvieron constantes, y otras lo aumentaron un poco y continuaron aumentando a una tasa baja, sin embargo los niveles de disminución de pH (en las cepas que lo hicieron) resultó ser muy bajo respecto a los resultados obtenidos durante el screening, por lo cual se concluye que las cepas no lograron activarse en el lapso de los 21 días.

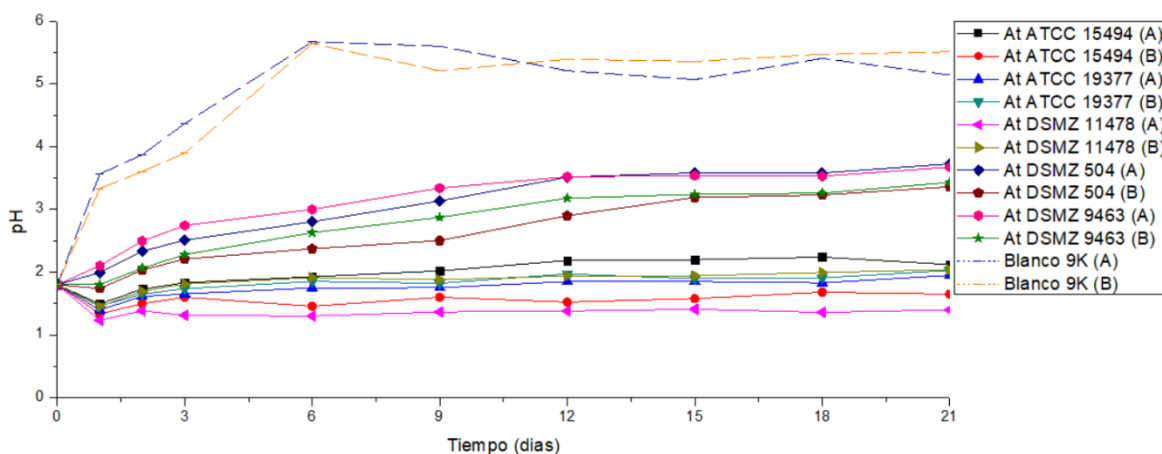


Figura 3-15: Curva de pH durante el screening 0,5% de las cepas de *At*

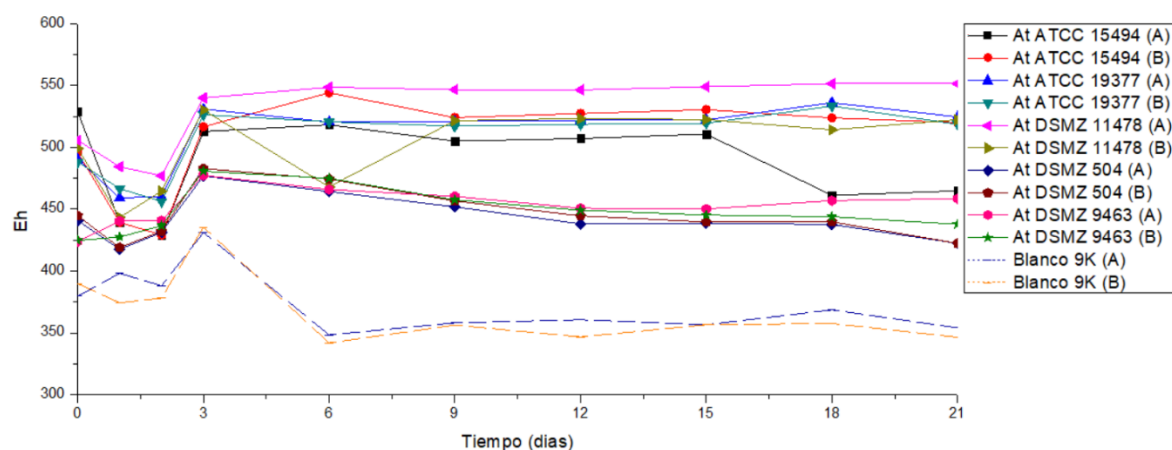


Figura 3-16: Curva de E_h durante el *screening* 0,5% de las cepas de *At*

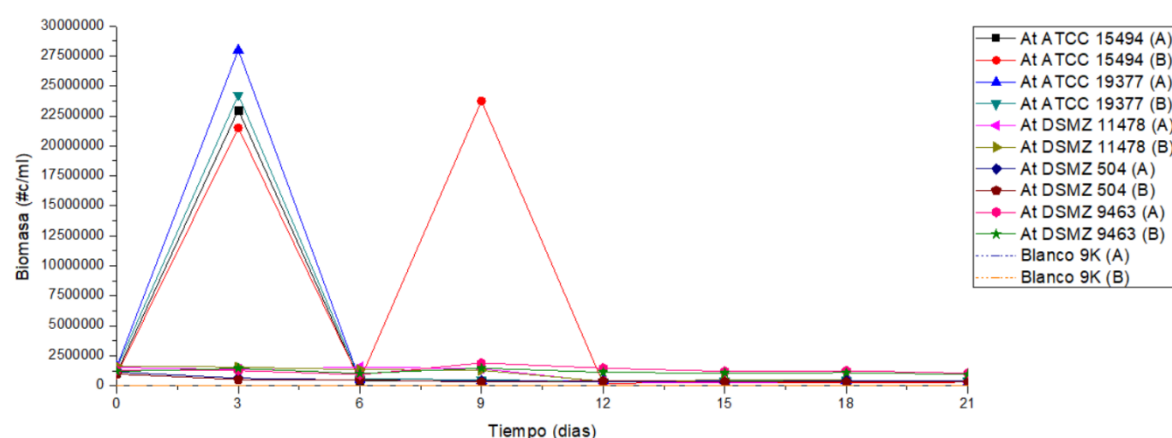


Figura 3-17: Curva de Biomasa durante el *screening* 0,5% de las cepas de *At*

Teniendo en cuenta la baja tolerancia de las bacterias acidófilas de los tipos *Af*, *Lf* y *At* respecto al material catódico, se consideró inconveniente realizar una adaptación. Por las bajas cantidades de material que se utilizaron en el presente *screening*, se pudo presumir que las cepas probadas fueron muy sensibles a este material, por lo cual un proceso de adaptación, además de que podría ser muy largo, podría no ser efectivo.

3.4.3 Elección *One-step/Two-steps*

Debido a la imposibilidad de realizar una adaptación, el método que se eligió para la biolixiviación es el de *Two-steps* o dos pasos, el cual consistió en la generación del ácido en un primer paso, y la lixiviación del material en un segundo paso.

Para la elección del tipo de bacteria y cepa apropiada para continuar con el proceso experimental, se tuvieron en cuenta, tanto antecedentes, como los mecanismos de

generación de ácido sulfúrico y las características que tienen los tres tipos de bacterias que se han evaluado, y los cuales se muestran a continuación:

- *Acidithiobacillus ferrooxidans*:

Las bacterias tipo *Af* prosperan en la piritita mineral oxidando el azufre a ácido sulfúrico (ver Ecuación (3-1)), además de oxidar el hierro ferroso a hierro férrico (ver Ecuación (3-2)), este hierro luego de hidratarse químicamente genera ácido adicional (ver Ecuación (3-3)), la reacción general con el hierro se representa en la Ecuación (3-4) [38], [39].

- *Leptospirillum ferrooxidans*:

Las bacterias *Lf* son metabólicamente similares a las bacterias tipo *Af*, sin embargo, las *Lf* no tienen la capacidad de oxidar compuestos de azufre, prefiriendo la oxidación selectiva de hierro ferroso (ver Ecuaciones (3-2), (3-3) y (3-4)), además las *Lf* prosperan en ambientes con potenciales redox más altos que las *Af* [40].

- *Acidithiobacillus thiooxidans*:

Las bacterias tipo *At* oxidan el azufre en su forma elemental [41], tal como se muestra en la Ecuación (3-1). La oxidación de compuestos de azufre o azufre elemental realizada por las *Af*, tiene la particularidad de generar ácido sulfúrico de forma rápida bajando a niveles extremos los valores de pH, esto debido a que son autótrofas estrictas y viven sin problema en ambientes ácidos [42].

Reacciones involucradas en el metabolismo bacteriano [39]:



Se concluyó entonces, que el tipo de bacteria acidófila más conveniente para fabricar el ácido biogénico fue la *Acidithiobacillus thiooxidans* (*At*), tanto por su mecanismo como por su utilidad comprobada, se utilizó la cepa *At* ATCC 19377, ya que se ha demostrado en trabajos anteriores su capacidad para concentrar el ácido biogénico y la efectividad de éste en la biolixiviación de otros tipos de materiales [26], [42].

3.4.4 Primer paso: fabricación de ácido biogénico con *Acidithiobacillus thiooxidans* (At)

Se realizó una producción de ácido biogénico utilizando la cepa At ATCC 19377 en erlenmeyer de 500 ml, con un volumen efectivo de 200 ml, se montaron seis erlenmeyer para obtener un total de 1,2 litros de ácido biogénico, con una agitación de 180 r.p.m., una temperatura de 30°C, 10% en volumen de inóculo (obtenido de la reactivación de las cepas), utilizando medio 9K más 4% p/v de azufre elemental (S), estudios previos determinan que éstas son las mejores condiciones para la generación de ácido biogénico para ésta cepa en específico [42]. La producción del ácido se realizó a lo largo de 21 días (ver Figura 3-18), durante los cuales se realizaron medidas periódicas sobre pH, E_h , biomasa y sulfatos.

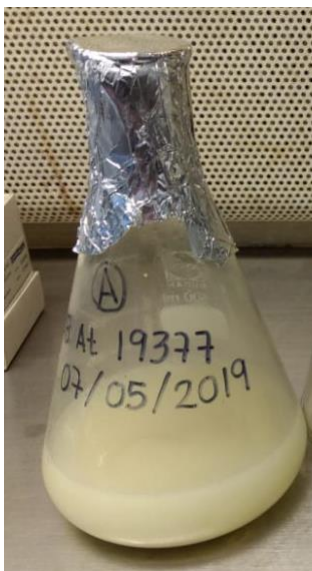


Figura 3-18: Ácido biogénico producido en 21 días

En las Figuras 3-19, 3-20, 3-21 y 3-22 se evidencian los controles de pH, E_h , biomasa y sulfatos llevados a cabo durante la producción del ácido biogénico. Como puede verse en las Figuras Figura 3-19 y Figura 3-22, los niveles de pH descendieron casi una unidad para el segundo día de producción del ácido, llegando al día 21 a un pH incluso por debajo de 0,2, además los sulfatos alcanzados en el día 21 ascendieron a valores entre los 110.000 y 120.000 p.p.m., lo cual demostró una concentración considerable del ácido. En ensayos anteriores se obtuvieron en el día 15 concentraciones cercanas a 70.000 p.p.m. [42], lo cual muestra congruencia entre el trabajo previamente realizado y este trabajo.

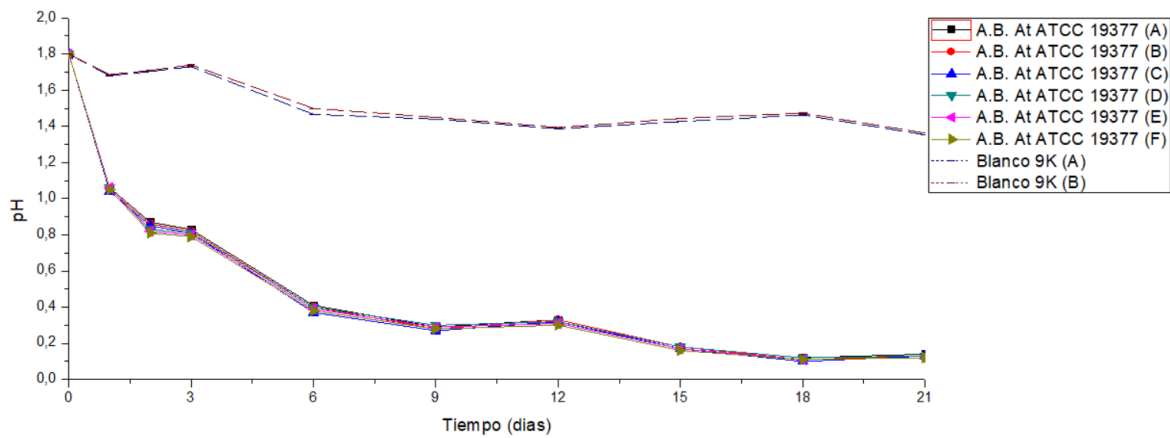


Figura 3-19: Curva de pH durante la producción de ácido biogénico

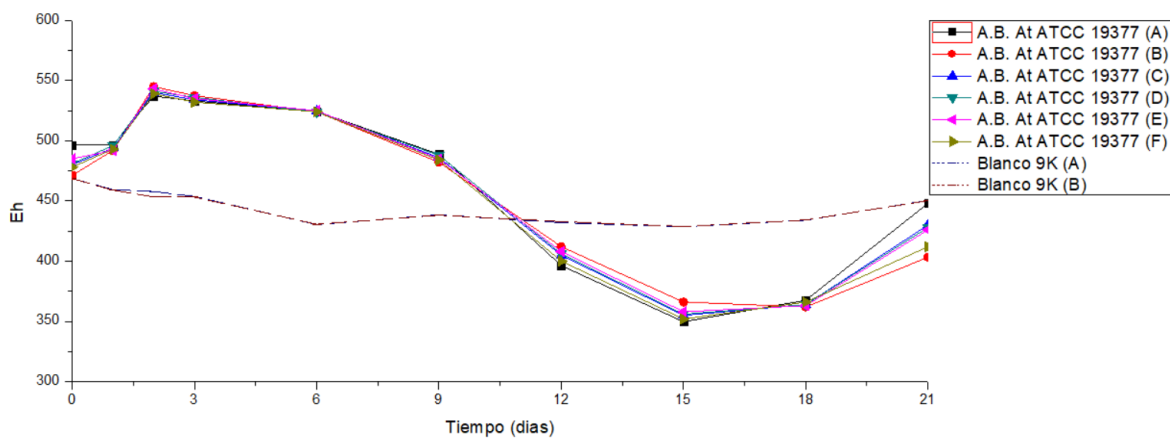


Figura 3-20: Curva de E_h durante la producción de ácido biogénico

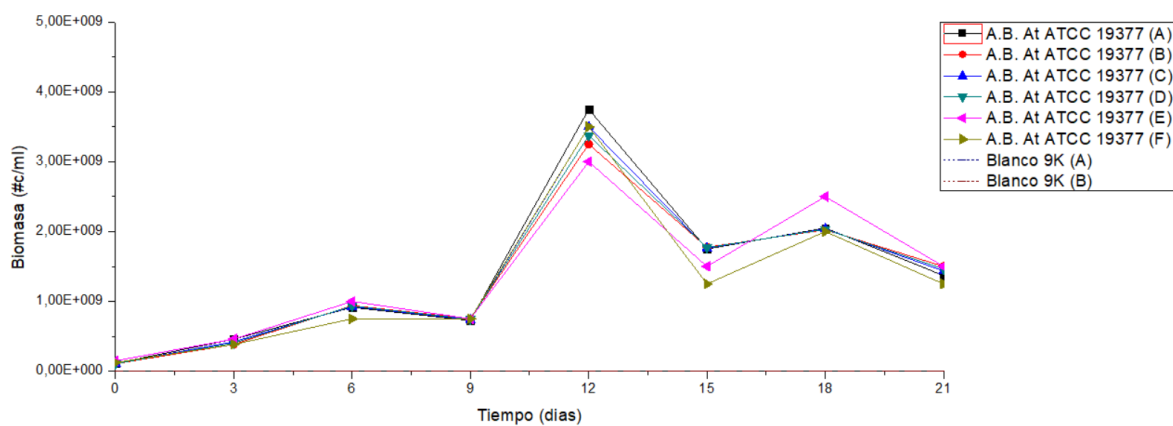


Figura 3-21: Curva de biomasa durante la producción de ácido biogénico

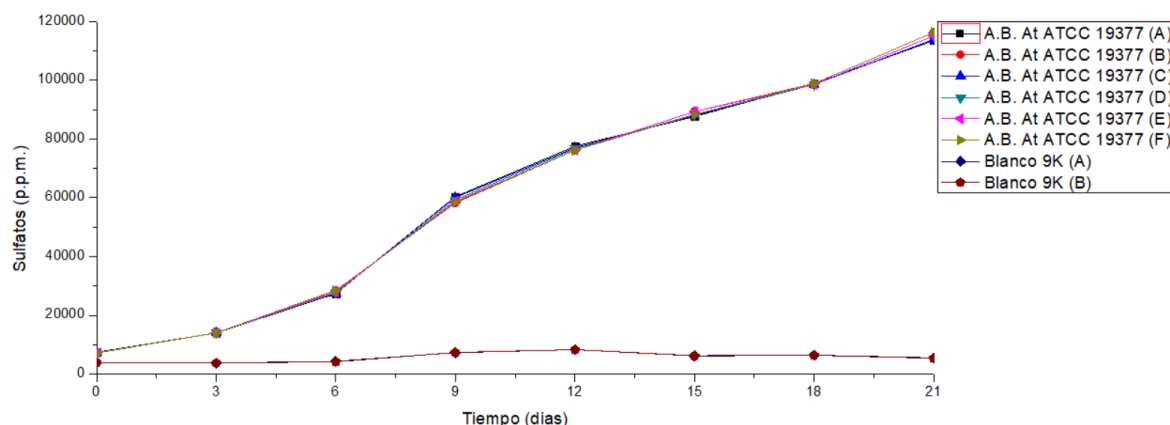
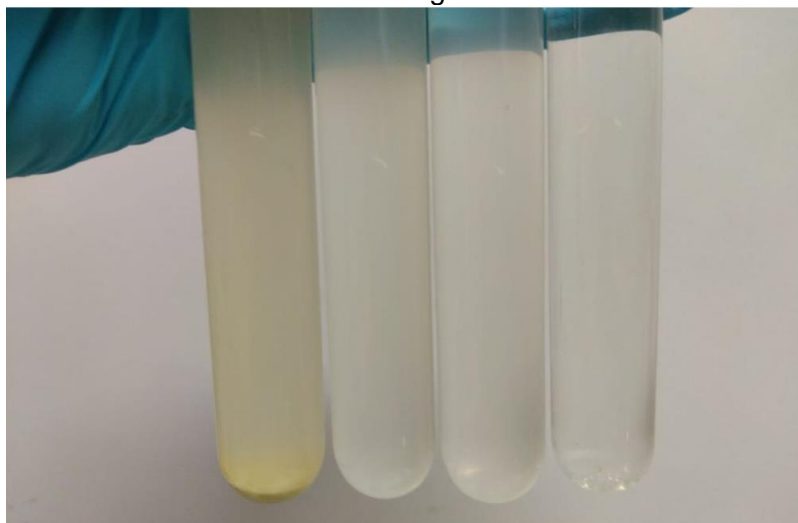


Figura 3-22: Curva de sulfatos durante la producción de ácido biogénico

El ácido obtenido tenía un exceso de azufre contemplado desde el principio, debido a que con 4% p/v de éste se obtiene una mayor producción de ácido biogénico, aunque esté en exceso [42]. A causa de esto, se decidió realizar un filtrado al ácido biogénico, con el fin de tenerlo más limpio para la siguiente etapa tanto del exceso de azufre como de las bacterias. Para este fin se utilizaron tres filtros uno después del otro (la última filtración se hizo al vacío), estos en su orden tenían un tamaño de poro de 12-15 μm , 7 μm y 0,45 μm . En la Figura 3-23 puede verse el progreso tras cada uno de los filtrados. Y como parte de la verificación final, después del filtrado se hizo un análisis de sulfatos para corroborar la concentración del ácido biogénico, con el cual se procedió a realizar los ensayos formales correspondientes al segundo paso, obteniéndose un resultado de 115.880 p.p.m., concentración congruente con lo hallado en el proceso de fabricación del mismo.

Figura 3-23: Proceso de filtrado del ácido biogénico



3.4.5 Segundo paso: ensayos formales de biolixiviación

Una vez se realizó la producción y filtrado del ácido biogénico, se comenzó con la etapa de ensayos formales. Éstos se realizaron por duplicado con 10% p/v de material catódico a lixiviar en 100 ml de ácido biogénico, y se realizó de dos formas diferentes, con el material catódico intacto (M.C.I.) y con el material catódico triturado (M.C.T.). Los ensayos se ejecutaron a lo largo de 21 días, a 30°C, 180 r.p.m., y se llevó registro periódico del comportamiento del pH, sulfatos y cobalto, tanto en los experimentos, como en el blanco, compuesto de ácido biogénico sin material. En las Figuras 3-24, 3-25 y 3-26 se muestra el ácido previo a la adición del material catódico, los materiales catódicos intacto y triturado, y la configuración completa del ensayo en su día 0.

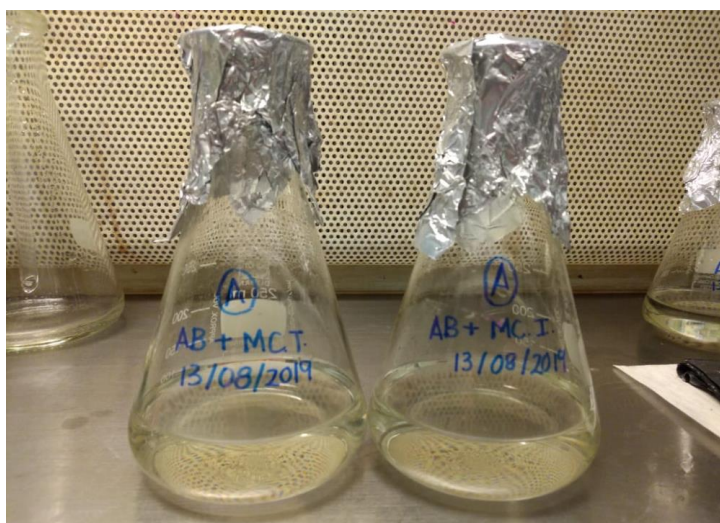


Figura 3-24: Ácido biogénico previo a la adición del material catódico

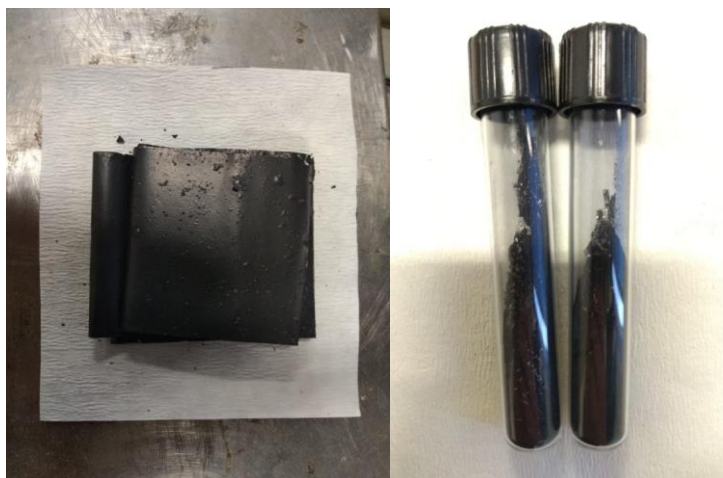


Figura 3-25: Material catódico intacto y triturado



Figura 3-26: Ácido biogénico con M.C.I. y M.C.T. en el día 0

En las figuras 3-27, 3-28 y 3-29, se muestran los registros del pH, sulfatos y cobalto realizados durante los ensayos formales. Al final de la lixiviación no se encontraron diferencias significativas entre el proceso realizado con M.C.I. y M.C.T., ya que se llegó a una cantidad de cobalto lixiviado muy cercano en ambos procesos, sin embargo, durante los primeros 15 días la cantidad de cobalto lixiviado fue menor en el M.C.I., así mismo los sulfatos se fueron consumiendo a lo largo del proceso, lo cual da cuenta de la lixiviación que se dio. Por otra parte, el pH cambió rápidamente desde el momento en que se agregó el material catódico, incrementándose desde el segundo y tercer día, luego de esto, los valores de pH se mantuvieron relativamente estables durante todo el proceso de biolixiviación.

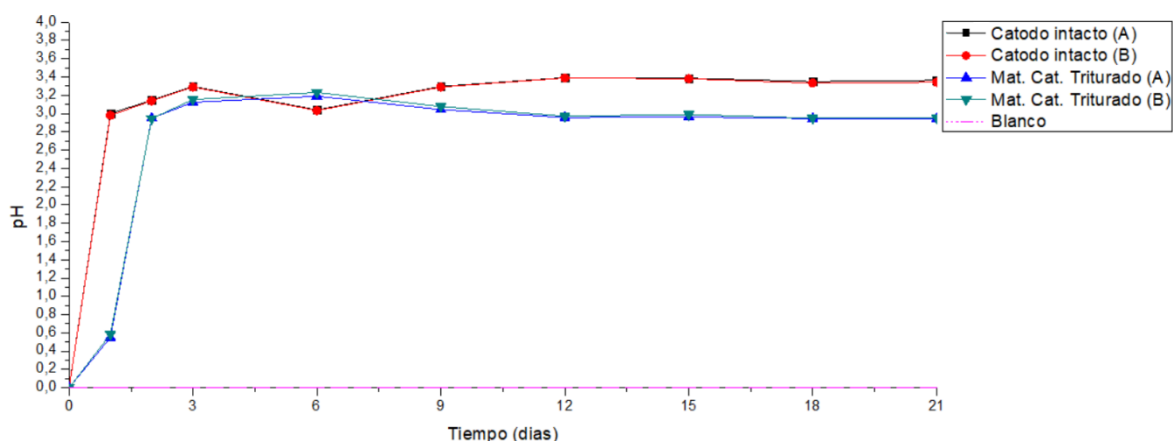


Figura 3-27: Curva de pH durante los ensayos formales

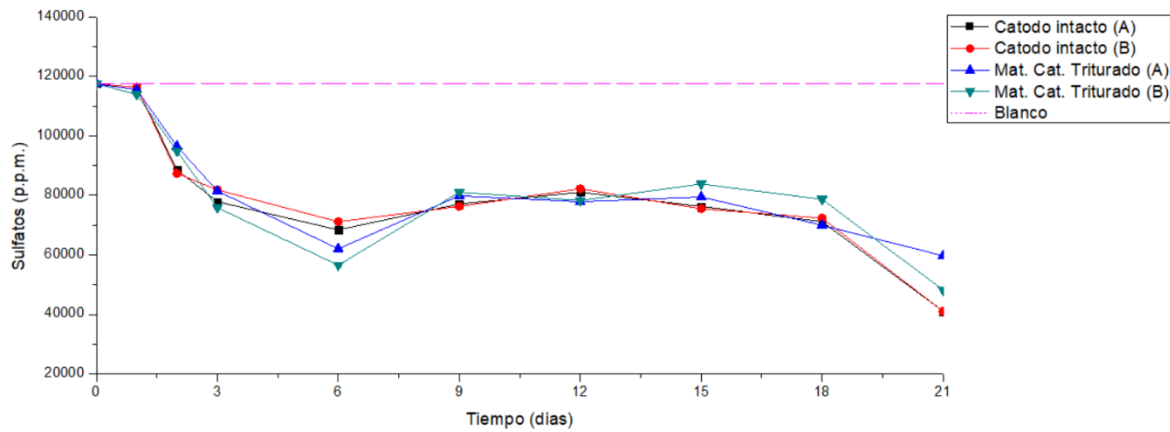


Figura 3-28: Curva de sulfatos durante los ensayos formales

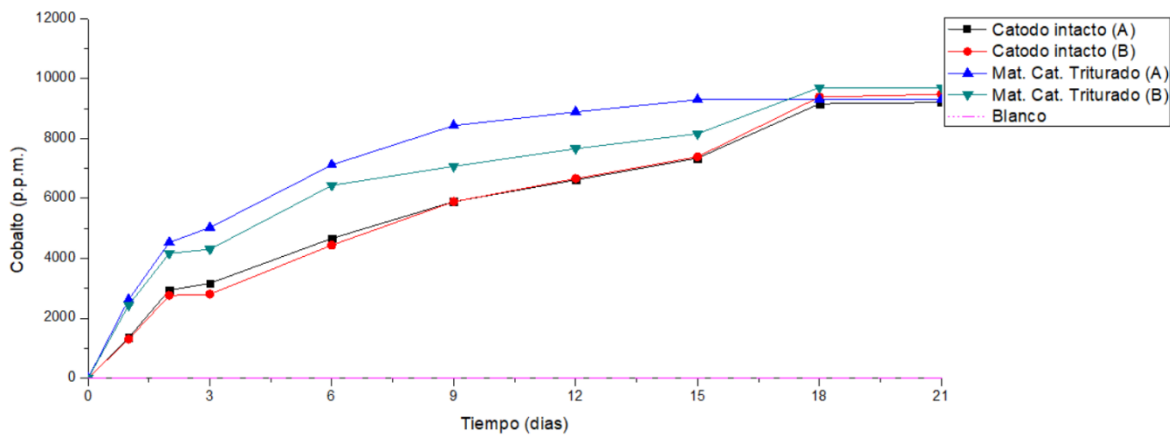


Figura 3-29: Curva de cobalto durante los ensayos formales

Una vez finalizada la biolixiviación se realizó un proceso de filtrado, esto con el fin de eliminar los residuos que no fueron lixiviados por el ácido, dejando así la solución preparada para la electroobtención. En la Figura 3-30 puede verse el aspecto de la solución madre de cobalto filtrada.



Figura 3-30: Solución madre de cobalto filtrada

3.4.6 Evaluación de la solución madre (% de lixiviación)

En el día 21 del proceso de lixiviación se midieron las p.p.m. de cobalto obtenidas al final del proceso, encontrándose un resultado promedio para el M.C.I. de 9.340 p.p.m. equivalente a un porcentaje de lixiviación de 96,9% y de 9.499 p.p.m. para el M.C.T. correspondiente a un porcentaje de lixiviación del 98,5%. Debido a la similitud entre las soluciones obtenidas, estas se unificaron para realizar los ensayos de electroobtención, obteniéndose unas condiciones promedio de 9419 p.p.m. equivalentes a un 97,7% de cobalto lixiviado y un valor de pH de 3,1. Para la medición del cobalto en solución, al equipo de UV-vis se lleva un complejo azul obtenido por el método de medición aplicado en este caso [35], en la Figura 3-31 puede verse la cantidad de solución filtrada que se llevó a ensayo (izq), y el complejo azul que se forma como parte de éste procedimiento de medición (der).

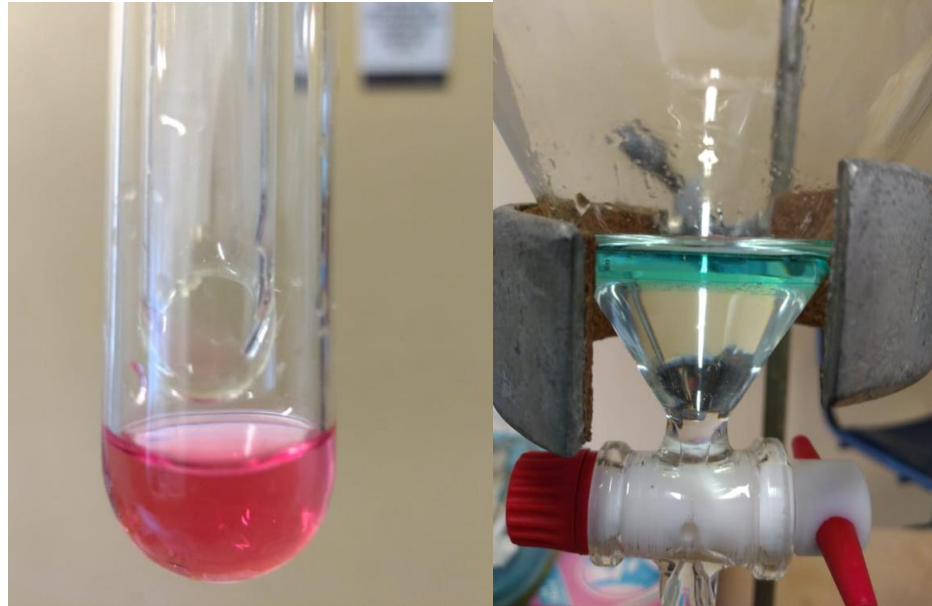


Figura 3-31: Complejo azul obtenido para la medición de cobalto

3.5 Conclusiones y recomendaciones

- Los medios de cultivo, fuentes de energía y condiciones de trabajo resultaron ser efectivos para la activación de las cepas.
- El screening realizado con 0,5% de material catódico, permitió presumir que las bacterias utilizadas en el presente trabajo son considerablemente sensibles a éste.
- Los métodos de caracterización utilizados como la medición de sulfatos y cobalto por medio de UV-vis, permitió realizar ensayos en volumen y llevar un registro amplio del progreso de los experimentos.
- El proceso en dos pasos (*two-steps*) puede calificarse como exitoso debido a que se lograron tasas de biolixiviación por encima del 95%.

3.6 Bibliografía

- [1] S. Chakrabarti, "Biomining a promising ecofriendly technology," *Int. J. Recent Sci. Res.*, vol. 9, no. 2, pp. 24034–24038, 2018, doi: 10.24327/IJRSR.
- [2] B. Xin et al., "Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 24, pp. 6163–6169, 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2009.06.086.

- [3] J. Xu, H. R. Thomas, R. W. Francis, K. R. Lum, J. Wang, and B. Liang, "A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries," *J. Power Sources*, vol. 177, no. 2, pp. 512–527, 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.074.
- [4] S. Ilyas and J. Lee, "Biometallurgical Recovery of Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment: a Review," *ChemBioEng Rev.*, vol. 1, no. 4, pp. 148–169, 2014, doi: 10.1002/cben.201400001.
- [5] G. Zeng, S. Luo, X. Deng, L. Li, and C. Au, "Influence of silver ions on bioleaching of cobalt from spent lithium batteries," *Miner. Eng.*, vol. 49, pp. 40–44, 2013, doi: 10.1016/j.mineng.2013.04.021.
- [6] G. Zeng, X. Deng, S. Luo, X. Luo, and J. Zou, "A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries," *J. Hazard. Mater.*, vol. 199–200, pp. 164–169, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.063.
- [7] M. Hartono, M. A. Astrayudha, H. T. B. M. Petrus, W. Budhijanto, and H. Sulisty, "Lithium recovery of spent lithium-ion battery using bioleaching from local sources microorganism," *Rasayan J. Chem.*, vol. 10, no. 3, pp. 897–903, 2017, doi: 10.7324/RJC.2017.1031767.
- [8] J. Ordoñez, E. J. Gago, and A. Girard, "Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 60, pp. 195–205, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.363.
- [9] J. Acevedo, F., Gentina, "Fundamentos y Perspectivas de las Tecnologías Biomineras," *Arch. Ing. Bioquímica*, pp. 3–24, 2005, [Online]. Available: www.euv.cl.
- [10] C. Erüst, A. Akcil, C. S. Gahan, A. Tuncuk, and H. Deveci, "Biohydrometallurgy of secondary metal resources: A potential alternative approach for metal recovery," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 88, no. 12, pp. 2115–2132, 2013, doi: 10.1002/jctb.4164.
- [11] N. Bahaloo-Horeh and S. M. Mousavi, "Enhanced recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries through optimization of organic acids produced by *Aspergillus niger*," *Waste Manag.*, vol. 60, pp. 666–679, 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2016.10.034.
- [12] N. B. Horeh, S. M. Mousavi, and S. A. Shojaosadati, "Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus Niger*," *J. Power Sources*, vol. 320, pp. 257–266, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.104.
- [13] L. Li, G. sheng Zeng, S. lian Luo, X. rong Deng, and Q. ji Xie, "Influences of solution pH and redox potential on the bioleaching of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries," *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.*, vol. 56, no. 2, pp. 187–192, 2013, doi: 10.1007/s13765-013-3016-x.

- [14] A. Heydarian, S. M. Mousavi, F. Vakilchap, and M. Baniasadi, "Application of a mixed culture of adapted acidophilic bacteria in two-step bioleaching of spent lithium-ion laptop batteries," *J. Power Sources*, vol. 378, no. September 2017, pp. 19–30, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.12.009.
- [15] R. T. Espejo and P. Romero, "Growth of *Thiobacillus ferrooxidans* on Elemental Sulfur," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 53, no. 8, pp. 1907–1912, 1987, doi: 10.1128/aem.53.8.1907-1912.1987.
- [16] D. Pradhan, D.-J. Kim, J.-G. Ahn, K.-H. Park, and S.-W. Lee, "Waste Recycling Through Biological Route," *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, vol. 17, no. 2, pp. 3–15, 2008, [Online]. Available: <http://www.koreascience.or.kr/article/JAKO200821036730723.page>.
- [17] D. Mishra, D. J. Kim, D. E. Ralph, J. G. Ahn, and Y. H. Rhee, "Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*," *Waste Manag.*, vol. 28, no. 2, pp. 333–338, 2008, doi: 10.1016/j.wasman.2007.01.010.
- [18] D. E. Rawlings, H. Tributsch, and G. S. Hansford, "Reasons why 'Leptospirillum'-like species rather than *Thiobacillus ferrooxidans* are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores," *Microbiology*, vol. 145, no. 1, pp. 5–13, 1999, doi: 10.1099/13500872-145-1-5.
- [19] Y. Xin, X. Guo, S. Chen, J. Wang, F. Wu, and B. Xin, "Bioleaching of valuable metals Li, Co, Ni and Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery," *J. Clean. Prod.*, vol. 116, pp. 249–258, 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.01.001.
- [20] L. Huang, R. Guo, L. Jiang, X. Quan, Y. Sun, and G. Chen, "Synergetic interactions improve cobalt leaching from lithium cobalt oxide in microbial fuel cells," *Bioresour. Technol. J.*, vol. 128, pp. 539–546, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.11.011.
- [21] T. Huang, L. Liu, and S. Zhang, "Recovery of cobalt, lithium, and manganese from the cathode active materials of spent lithium-ion batteries in a bio-electro-hydrometallurgical process," *Hydrometallurgy*, vol. 188, no. February, pp. 101–111, 2019, doi: 10.1016/j.hydromet.2019.06.011.
- [22] "ATCC Bacterial Products." https://www.atcc.org/en/Products/Cells_and_Microorganisms/Bacteria.aspx (accessed Apr. 24, 2020).
- [23] "German Collection of Microorganisms and Cell Cultures GmbH: Culture Technology." <https://www.dsmz.de/collection/catalogue/microorganisms/culture-technology> (accessed Apr. 24, 2020).
- [24] M. P. Silverman and D. G. Lundgren, "Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields.," *J. Bacteriol.*, vol. 77, no. 5, pp. 642–647, 1959, [Online].

Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC290434/pdf/jbacter00502-0140.pdf>.

[25] O. H. Tuovinen and D. P. Kelly, "Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*," *Arch. Microbiol.*, vol. 95, no. 1, pp. 165–180, 1974, doi: 10.1007/bf02451758.

[26] M. Echeverry, "Tratamiento de minerales de fósforo a partir de ácido biogénico producido por *A. thiooxidans*," Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín, 2018.

[27] P. G. Duarte Briceño, "Evaluación de diferentes medios de cultivo en un proceso de biodesulfurización de carbón mediado por bacterias acidófilas," Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín, 2015.

[28] "HQ40D Multimedidor digital de dos canales | Hach España - Aspectos Generales | Hach." <https://es.hach.com/hq40d-multimedidor-digital-de-dos-canales/product?id=26096933367#> (accessed Apr. 25, 2020).

[29] "Electrodo de pH Intellical PHC301 para laboratorio, multiuso, rellenable, cable de 1 metro | Hach España - Aspectos Generales | Hach." <https://es.hach.com/electrodo-de-ph-intellical-phc301-para-laboratorio-multiuso-rellenable-cable-de-1-metro/product?id=24930083856&callback=qs> (accessed Apr. 25, 2020).

[30] "Electrodo de ORP/RedOx Intellical MTC301 para laboratorio, multiuso, rellenable, cable de 1 metro | Hach España - Aspectos Generales | Hach." <https://es.hach.com/electrodo-de-orp-redox-intellical-mtc301-para-laboratorio-multiuso-rellenable-cable-de-1-metro/product?id=25116715766&callback=qs> (accessed Apr. 25, 2020).

[31] "CX31 | Olympus Life Science." <https://www.olympus-lifescience.com/es/microscopes/upright/cx31/> (accessed Apr. 25, 2020).

[32] Boeco Germany, "Boeco blood counting chambers." .

[33] BRAND, "Cámaras de recuento. Laboratorio clínico," pp. 253–256, 2018, [Online]. Available: www.brand.de.

[34] "ASTM D516 - 16 Standard Test Method for Sulfate Ion in Water." <https://www.astm.org/Standards/D516.htm> (accessed Mar. 04, 2020).

[35] R. S. Young and A. J. Hall, "Colorimetric Determination of Cobalt with Ammonium Thiocyanate," *Ind. Eng. Chem. - Anal. Ed.*, vol. 18, no. 4, pp. 264–266, 1946, doi: 10.1021/i560152a014.

[36] E. Vargas, Á. H. Álvarez, and C. Cervantes, "Sistemas bacterianos de expulsión de metales tóxicos," *Rev. Latinoam. Microbiol.*, vol. 40, no. 1–2, pp. 53–71, 1998, Accessed: Feb. 26, 2020. [Online]. Available:

<https://books.google.com.co/books?id=mjaaAAAAIAAJ&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false>.

- [37] O. H. Tuovinen, S. I. Niemelä, and H. G. Gyllenberg, "Tolerance of *Thiobacillus ferrooxidans* to some metals," *Antonie Van Leeuwenhoek*, vol. 37, no. 1, pp. 489–496, 1971, doi: 10.1007/BF02218519.
- [38] M. Boon, H. J. Brasser, G. S. Hansford, and J. J. Heijnen, "Comparison of the oxidation kinetics of different pyrites in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans* or *Leptospirillum ferrooxidans*," *Hydrometallurgy*, vol. 53, no. 1, pp. 57–72, 1999, doi: 10.1016/S0304-386X(99)00037-7.
- [39] T. Fenchel, G. M. King, and T. H. Blackburn, *Bacterial Metabolism*. 2012.
- [40] D. W. Blowes, C. J. Ptacek, J. L. Jambor, and C. G. Weisener, "The Geochemistry of Acid Mine Drainage," in *Treatise on Geochemistry*, vol. 9–9, 2003, pp. 149–204.
- [41] R. Wang et al., "Sulfur oxidation in the acidophilic autotrophic *Acidithiobacillus* spp.," *Front. Microbiol.*, vol. 10, no. JAN, pp. 1–20, 2019, doi: 10.3389/fmicb.2018.03290.
- [42] S. M. Calle Castañeda, "Evaluación de la acidulación de roca fosfórica empleando la bacteria acidófila *Acidithiobacillus thiooxidans*," Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín, 2016.

Capítulo 4: Electroobtención de Co a partir de una solución madre de sulfuro conseguida bajo métodos biogénicos

Resumen

Con el fin de obtener electrodepositos de cobalto producto de del reciclaje de material catódico proveniente de baterías ion-litio, previamente biolixiviado, se diseñó una celda de trabajo que permitió extraer de la solución madre de sulfato enriquecida en cobalto, este elemento. Así entonces, se trabajó con celdas de 40 ml de volumen efectivo, ánodo de plomo, cátodo de acero inoxidable y una fuente de poder. Luego bajo a agitación de 600 r.p.m., corriente de 0,3 A y durante un tiempo de 4.113,05 s (obtenido por la Ley de Faraday), se efectuaron dos ensayos de electroobtención, uno a temperatura ambiente y otro a 60°C. Se realizó un registro fotográfico de los depósitos, en los cuales se pudo identificar que el depósito a 60°C fue más uniforme, comparado con el depósito generado a temperatura ambiente, de hecho, el depósito generado a 60°C pudo separarse del cátodo, mientras que el depósito a temperatura ambiente debió ser raspado del cátodo, pulverizándose al instante. De esta forma, el depósito a 60°C se pudo analizar más a profundidad, el espesor de éste fue de 90 μm , y se le realizó un montaje en baquelita que se revisó en microscopio óptico, las imágenes obtenidas dan cuenta de la uniformidad del depósito. Finalmente se caracterizaron ambos depósitos por FRX, encontrándose una pureza del 77,87% Co en el depósito a temperatura ambiente, y de 84,01% Co en el depósito a 60°C.

Palabras clave: electroobtención de cobalto, reciclaje de baterías ion-litio, solución de sulfato enriquecida en cobalto.

Abstract

In order to obtain cobalt electrodeposits as a result of the recycling of cathodic material from lithium-ion batteries, previously bioleached, a work cell was designed that allowed this element to be extracted from the sulfate pregnant leach solution enriched in cobalt. Thus, we worked with 40 ml cells of effective volume, lead anode, stainless steel cathode and a power source. Then under stirring of 600 rpm, current of 0,3 A and for a time of 4.113,05 s (obtained by Faraday's Law), two electrowinning tests were carried out, one at room temperature and the other at 60°C. A photographic record of the deposits was made, in which it was possible to identify that the deposit at 60°C was more uniform, contrasted to the deposit generated at room temperature, in fact, the deposit generated at 60°C could be separated from the cathode, while the deposit at room temperature had to be scraped off the cathode, spraying instantly. In this way, the deposit at 60°C could be analyzed more in depth, its thickness was 90 μm , and a bakelite assembly was performed, which was reviewed under an optical microscope, the images obtained showing the uniformity of the deposit. Finally, both deposits were characterized by XRF, finding a purity of 77,87% Co in the deposit at room temperature, and 84,01% Co in the deposit at 60°C.

he selection criterion that was defined for the collection of spent lithium-ion batteries was the choice of a s

Keywords: cobalt electrowinning, cobalt, lithium-ion battery recycling, pregnant leach solution enriched in cobalt.

4.1 Introducción

La creación de aparatos portátiles versátiles, compactos y livianos, ha propiciado la masificación de las baterías-ion-litio, esenciales para que la energía que hace funcionar estos equipos sea portable, duradera y segura [1]. En este tipo de baterías están puestas las expectativas de la humanidad respecto a metas más grandes que solo el funcionamiento de equipos portátiles, como lo son el almacenamiento de energía para su uso en vehículos eléctricos y la disponibilidad de energías renovables, como la solar, por medio del almacenamiento en este tipo de celdas [2].

El cobalto es uno de los componentes de las baterías ion-litio, tiene un alto valor económico, es escaso en la naturaleza, y es además, un metal estratégico también utilizado en otras industrias, por ejemplo para super aleaciones; este se recupera en un 70% por vías hidrometalúrgicas dónde la electroobtención es el paso final [3]. En el caso del reciclaje, por vías biohidrometalúrgicas, tiene también sentido que se realice de esta manera.

La electroobtención a partir de soluciones de sulfuro ha sido estudiada [4], y resulta ser uno de los tipos de soluciones más comunes provenientes de un proceso de biolixiviación realizado a partir de bacterias acidófilas [5]. Así entonces, resulta viable hacer un estudio de electroobtención a partir de una solución madre de sulfuro conseguida bajo métodos biogénicos.

4.2 Marco teórico

La electroobtención es una técnica que suele emplearse después de un tratamiento hidrometalúrgico, en este caso después de la biolixiviación, y es además crucial para la obtención de un depósito de cobalto de alta calidad, siendo que en este proceso es posible usar aditivos que influirían en tener una mejor calidad en el depósito [6]. También es un factor importante a evaluar el potencial aplicado, ya que la composición y morfología del depósito dependerán de esto [7]. Los iones que se depositan en este proceso pueden provenir de diferentes soluciones madre, a partir de las cuales se han investigado diferentes condiciones, que analizan en cuanto al resultado, siendo dos de los principales pureza y morfología. Para depositar el cobalto proveniente de la biolixiviación la solución madre es de sulfuro.

En la Tabla 4-1 pueden verse diferentes condiciones de electroobtención de cobalto a partir de una solución madre de sulfuro, como el detalle de solución de sulfato (aditivos), los electrodos empleados, la temperatura, el tiempo de depositación, la densidad de corriente y el pH de la solución, así como los resultados obtenidos en función de la eficiencia de corriente y pureza del depósito. Como se puede observar, en general las altas temperaturas favorecen el porcentaje de pureza en la depositación del cobalto y, es notable también que el pH adecuado en la solución madre de sulfuro es entre 3 y 4. Los antecedentes aquí registrados son alentadores en cuanto al proceso de electroobtención de cobalto, sin embargo, es necesario tener en cuenta que hay metales con potenciales muy cercanos al cobalto, los cuales también hacen parte de la composición del material catódico.

Tabla 4-1: Antecedentes: electroobtención cobalto en soluciones madre de sulfuro

Detalle de la solución base de sulfato	Electrodos		Condiciones				Pureza Depósito	Eficiencia de la corriente	Ref
	Trabajo (cátodo)	Auxiliar (ánodo)	Temp.	Tiempo	Densidad de corriente	pH			
Con adición de tetraetilamonio (TEAB) (10 mg/l)	Acero inoxidable	Pb-Sb 1%	60°C	3 h	200 A/m ²	4,0	100%	99,6%	[6]
Con adición de ácido bórico (30 g/l)	Acero inoxidable	Ti-Ir	50°C	120 min	250 A/m ²	4,0	91,9%	99,0%	[8]
Con adición de sulfodióxido	Acero inoxidable	Pb-Sb	-	6 h	200 A/m ²	3,0	-	69,1%	[9]
Solución de sulfato	Aluminio (Al) 98% - Platino (Pt) - Carbono vítreo	Pt	25°C	100 s	10 C/cm ²	2,7-5,4	40,67%	98,0%	[10]
Solución de sulfato	Acero inoxidable	Grafito	30°C	2 h	150 A/m ²	-	99,0%	96,0%-98,0%	[11]
Solución de sulfato	Acero inoxidable - Aluminio (Al)	Pb 8%	60°C	3-6 h	400 A/m ²	3,0-4,0	100%	97,0%	[4]
Solución de sulfato	Carbono vítreo	Grafito	20°C	-	50 mA/cm ²	4,0	-	97,0%	[12]
Con 2000 mg/dm ³ de ion cloruro añadido	Acero inoxidable	Pb-Sb 1,5%	60°C	2 h	250 A/m ²	3,0	-	97,0%	[3]

Solución de sulfato	Carbono vítreo reticulado (RVC)	Pt	-	-	150 mA/cm ²	2,0	88,8%	-	[13]
---------------------	---------------------------------	----	---	---	------------------------	-----	-------	---	------

4.3 Materiales y métodos

Se obtuvo una solución madre como resultado del proceso de biolixiviación, con un pH adecuado para iniciar la electroobtención (pH=3,1), motivo por el cual no se le realizaron ajustes adicionales. La configuración de la celda, los parámetros de depositación y la forma en la que se realizaron los ensayos se electroobtención, así como la manera en la que se definieron las características encontradas en los depósitos obtenidos, serán explicados a continuación.

4.3.1 Configuración de la celda

Cada una de las celdas de trabajo se configuró de la siguiente manera: con un ánodo de plomo y un cátodo de acero inoxidable con áreas de trabajo promedio de 15,4 cm² en cada uno de los electrodos, una fuente de poder marca BK PRECISION Model 155 [14], un beaker de 100 ml SCHOTT DURAN utilizándose un volumen efectivo de 40 ml, un agitador/calentador magnético marca Boeco, y un termómetro convencional.

4.3.2 Parámetros de depositación

Los parámetros de depositación seleccionados fueron: corriente de 0,3 A, volumen efectivo de 40 ml, 9419 p.p.m. de contenido en cobalto de la solución, y mediante el uso de Ley de Faraday (Ecuación (4-1)) se definió el tiempo necesario para realizar la electroobtención en 4.113,05 s.

4.3.3 Condiciones y ejecución de los ensayos de electroobtención

Con los parámetros de depositación ya seleccionados, se establecieron dos condiciones de temperatura para realizar los ensayos. El primero se ejecutó a temperatura ambiente, y el segundo a 60°C, en cada uno de estos se realizaron electroobteniciones a diferentes tiempos, con el fin de analizar el comportamiento conforme transcurría el tiempo definido mediante la Ley de Faraday.

4.3.4 Características de los depósitos obtenidos

Se realizó registro fotográfico de los cátodos a diferentes tiempos de electroobtención para ambas temperaturas, dónde se revisó su aspecto y morfología. Sólo en el depósito a 60°C pudo despegarse del cátodo la lámina obtenida, a la cual se le midió el espesor y se le hizo un montaje en baquelita para llevarse al microscopio óptico (marca NIKON Eclipse MA-100) y analizarse a detalle. Finalmente se caracterizó la pureza de los depósitos por FRX, en un equipo marca Thermo referencia Opim'X.

4.4 Resultados y discusión

4.4.1 Configuración de la celda

La configuración de la celda se definió como un sistema electrolítico de ánodo de plomo y cátodo de acero inoxidable (con un área promedio de 15,4 cm² en cada uno de los electrodos utilizados en el proceso), que se prepararon lijándose y con una limpieza de acetona, además de una fuente de voltaje unida a los electrodos, tal como se muestra en la Figura 4-1. De las condiciones de ésta, más las condiciones de la solución madre dependieron los parámetros que fueron usados en la deposición.

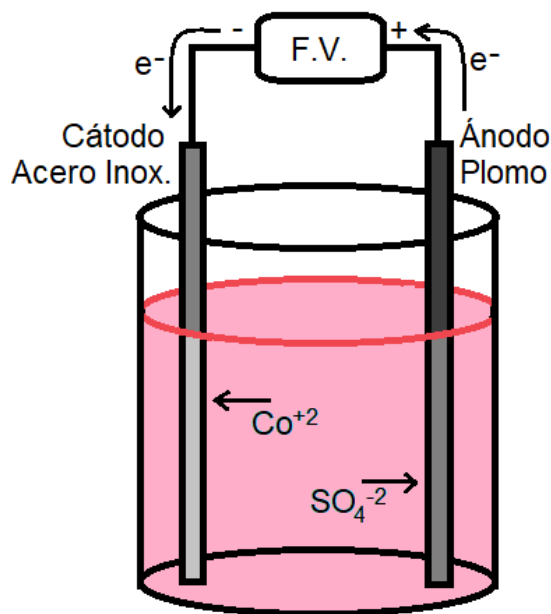


Figura 4-1: Configuración de la celda

4.4.2 Parámetros de depositación

Se realizaron dos ensayos de electroobtención uno a temperatura ambiente, y otro a 60°C, para los cuales se tuvieron las siguientes condiciones: 0,3 A de corriente, 40 ml en volumen efectivo y 9.419 p.p.m. de contenido en cobalto de la solución, haciendo uso de la ley de Faraday (Ecuación (4-1)) se definió en 4.113,05 s o 1:08:33 (hh:mm:ss), el tiempo necesario para realizar la depositación.

$$m = \frac{ItM}{nF} \quad (4-1)$$

Dónde,

m = masa depositada en el electrodo en gramos (g)

I = intensidad de corriente eléctrica en amperios (A)

t = tiempo transcurrido en segundos (s)

M = masa molar de la sustancia a depositar ($\frac{g}{mol}$)

n = número de valencia de la suatancia

F = constante de Faraday ($96.500 \frac{A*s}{mol}$)

Para cada una de las dos condiciones definidas se realizaron electroobtencciones a diferentes tiempos con el fin de verificar la eficiencia de la corriente en las mismas condiciones, pero a diferentes tiempos, así como ver las diferencias entre la cantidad de material depositado realmente comparado con la cantidad teórica, llevándose un registro fotográfico de cada uno de ellos.

4.4.3 Electroobtención a temperatura ambiente

4.4.3.1 Condiciones y ejecución del ensayo a temperatura ambiente

La solución madre a utilizada tenía un pH de 3,1 adecuado para temperatura ambiente según el diagrama de Pourbaix (Figura 4-2), ya que conserva los iones de cobalto en fase acuosa.

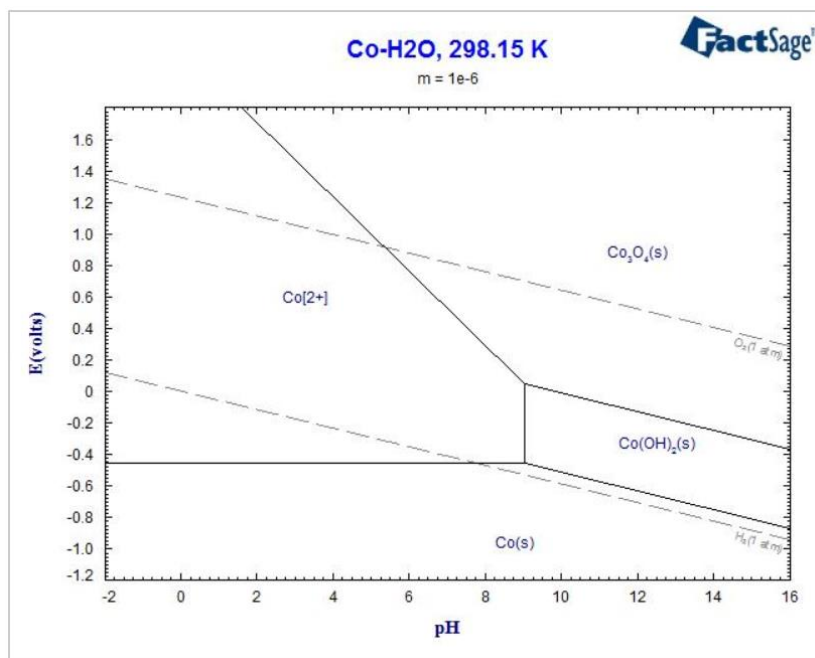


Figura 4-2: Diagrama de Pourbaix de Co a temperatura ambiente [15]

Se configuró la celda como se ilustra en la Figura 4-1. Ajustándose la corriente a 0,3 A dando como resultado un voltaje de 5,5 V, y utilizando una agitación de 600 r.p.m. se realizaron seis depósitos a diferentes tiempos entre 00:00:00 y 1:08:33, con el fin de registrar los diferentes parámetros como la eficiencia de corriente (relación entre el peso depositado real y teórico) y densidad de corriente (relación entre la corriente y el área del cátodo). En la Figura 4-3 puede verse el montaje para la electroobtención a temperatura ambiente y en la Tabla 4-2 se condensan los datos obtenidos a partir de los ensayos realizados.

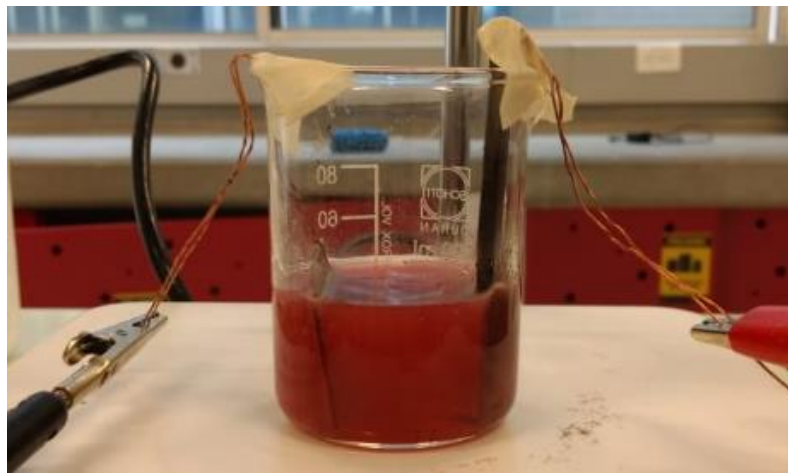
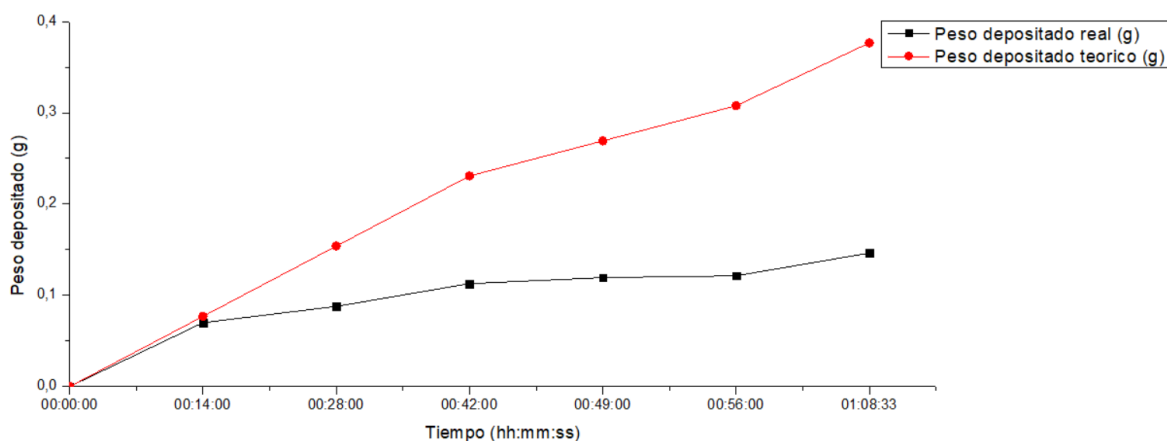


Figura 4-3: Electroobtención de Co a temperatura ambiente**Tabla 4-2:** Electroobtención de Co a temperatura ambiente

Tiempo (hh:mm:ss)	(s)	Peso depositado real (g)	Peso depositado teórico (g)	Eficiencia de la corriente	Densidad de corriente (A/m ²)	Densidad de corriente (A/cm ²)
0:14:00	840	0,0700	0,0769	91%	203,8	0,02038
0:28:00	1680	0,0879	0,1539	57%	197,0	0,01970
0:42:00	2520	0,1128	0,2308	49%	193,0	0,01930
0:49:00	2940	0,1194	0,2693	44%	190,1	0,01901
0:56:00	3360	0,1214	0,3078	39%	193,0	0,01930
1:08:33	4113	0,1464	0,3768	39%	194,1	0,01941

Se aprecia en los datos presentados que la eficiencia de la corriente disminuyó conforme aumentaba el tiempo de depositación, éste fue un resultado esperado, debido a la configuración tradicional de la celda, es decir debido a condiciones como la no recirculación, tener una concentración inicial de Co^{2+} relativamente baja, entre otras. La densidad de corriente tuvo una pequeña disminución conforme transcurre el tiempo, sin embargo, no es significativa, manteniéndose más o menos estable durante el tiempo de depositación. Una densidad de corriente alta no es buena si se pretende hacer un recubrimiento ya que genera depósitos quebradizos, en este caso es relevante sólo su pureza, mientras que si las densidades de corriente son bajas pueden generarse depósitos mejor calidad [16], por lo cual fue necesario cuidar estos valores e ir verificando los depósitos. En la Figura 4-4 es posible apreciar la comparación entre el peso depositado teórico y real, y en la Figura 4-5 se refleja la eficiencia de la corriente directamente relacionada con los dos ítems representados anteriormente.

**Figura 4-4:** Peso depositado real y teórico a temperatura ambiente

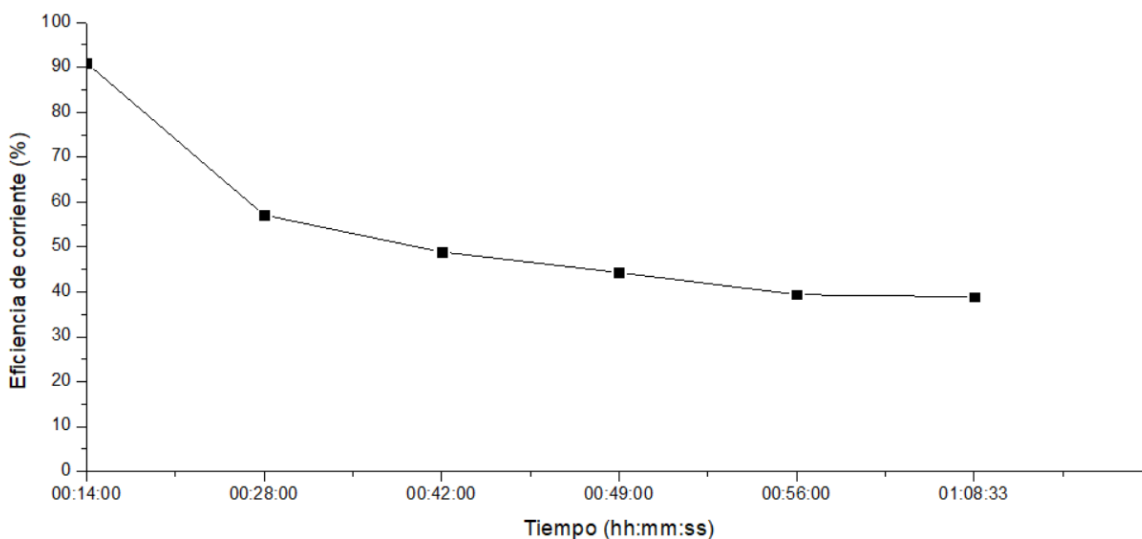


Figura 4-5: Eficiencia de la corriente a temperatura ambiente

4.4.3.2 Características del depósito obtenido a temperatura ambiente

El depósito generado a temperatura ambiente resultó no ser muy uniforme, y desde los 28 minutos comenzaron a formarse dendritas. Al final del tiempo de depositación calculado por medio de la ecuación de Faraday, el material depositado no despegó sin antes pulverizarse, ya que tenía una textura mayormente granular y dendrítica, y tal como se observa en la Figura 4-6 sólo hay una pequeña franja en la parte inferior del cátodo de acero inoxidable dónde se identificó una lámina. Al material desprendido del cátodo se le acercó un imán, por lo cual se identificó el carácter magnético del depósito, propiedad presente en el cobalto. Además como método de caracterización, se realizó un análisis de difracción de rayos X (FRX) con el fin de conocer la pureza del depósito, y se encontró en éste un porcentaje de cobalto del 77,87%, además de un 7,89% de aluminio, 5,79% de manganeso 5,11% de azufre, un 1,55% de níquel y cantidades mínimas de otros elementos.

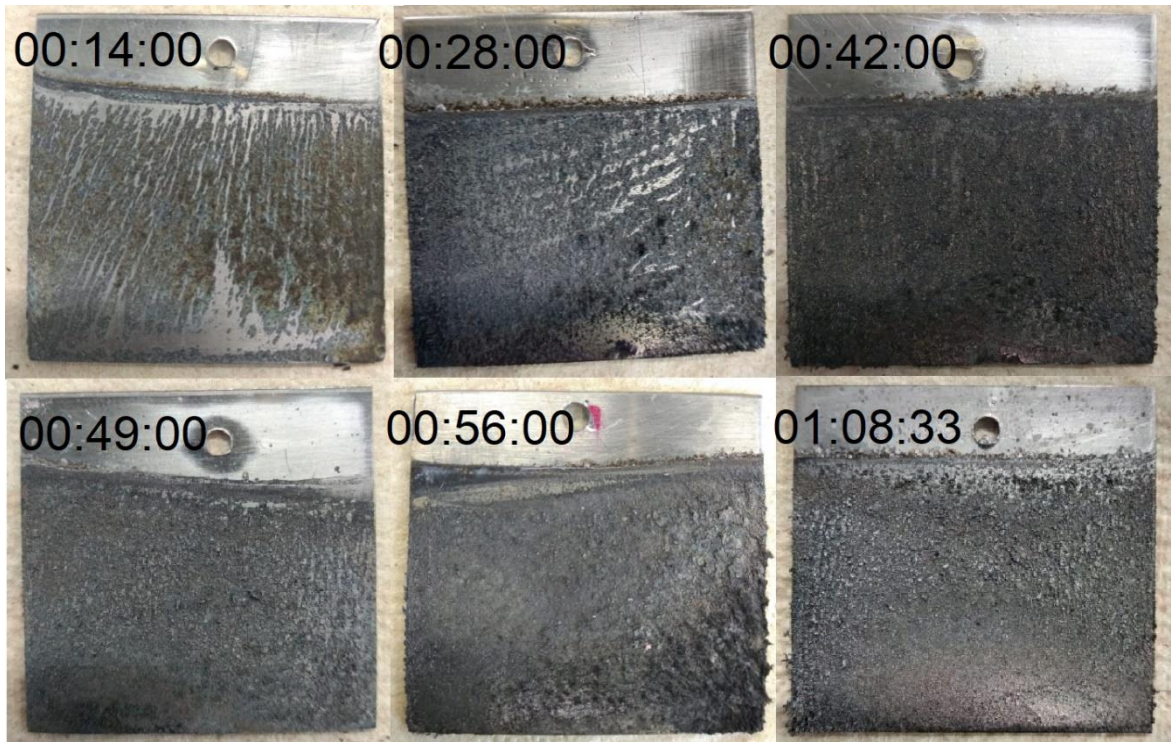


Figura 4-6: Depósito generado a temperatura ambiente

4.4.4 Electroobtención a 60°C

4.4.4.1 Condiciones y ejecución del ensayo a 60°C

La solución madre a utilizada tenía un pH de 3,1 adecuado para 60°C según el diagrama de Pourbaix (Figura 4-7), ya que conserva los iones de cobalto en fase acuosa.

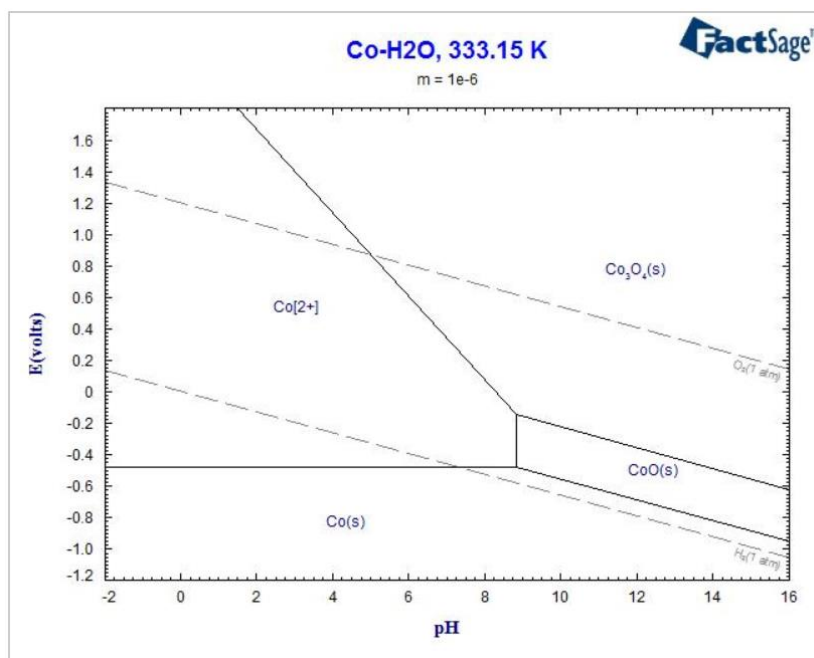


Figura 4-7: Diagrama de Pourbaix de Co a 60°C [15]

Se configuró la celda como se ilustra en la Figura 4-1. Ajustándose la corriente a 0,3 A dando como resultado un voltaje de 4,5 V, y al igual que en el ensayo a temperatura ambiente, se utilizó una agitación de 600 r.p.m., bajo estas condiciones se realizaron cinco depósitos a diferentes tiempos entre 00:00:00 y 1:08:33, con el fin de registrar los diferentes parámetros como la eficiencia de corriente (relación entre el peso depositado real y teórico) y densidad de corriente (relación entre la corriente y el área del cátodo). En la Figura 4-8 puede verse el montaje realizado para la electroobtención a temperatura ambiente y en la Tabla 4-3 se condensan los datos obtenidos a partir de los ensayos realizados.

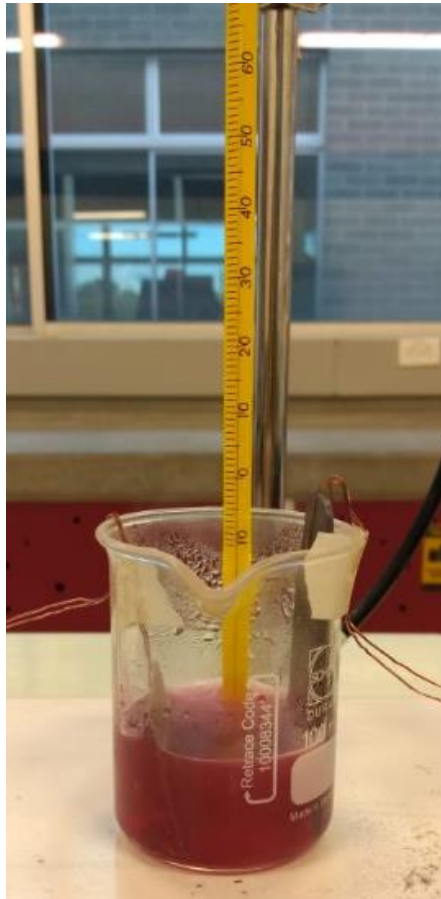


Figura 4-8: Electroobtención de Co a 60°C

Tabla 4-3: Electroobtención de Co a 60°C

Tiempo (hh:mm:ss) (s)		Peso depositado real (g)	Peso depositado teórico (g)	Eficiencia de la corriente	Densidad de corriente (A/m ²)	Densidad de corriente (A/cm ²)
0:14:00	840	0,0769	0,0769	95%	196,4	0,01964
0:28:00	1680	0,1345	0,1539	87%	193,5	0,01935
0:42:00	2520	0,1316	0,2308	57%	190,7	0,01907
0:56:00	3360	0,1727	0,2693	56%	199,4	0,01994
1:08:33	4113	0,2092	0,3078	56%	192,4	0,01924

En los datos anteriores se observa que la eficiencia de la corriente, al igual que en el ensayo a temperatura ambiente, disminuyó conforme aumentaba el tiempo de depositación, éste fue un resultado esperado, sin embargo, ésta mejoró sustancialmente si se compara con el ensayo anterior, ya que el peso depositado real aumentó con el incremento estipulado en la temperatura. La densidad de corriente tiene una pequeña disminución conforme transcurre el tiempo, pero no es significativa, manteniéndose más o menos estable durante el tiempo de depositación. En la Figura 4-9 es posible apreciar la

comparación entre el peso depositado teórico y real, y en la Figura 4-10 se refleja la eficiencia de la corriente directamente relacionada con los dos ítems representados anteriormente.

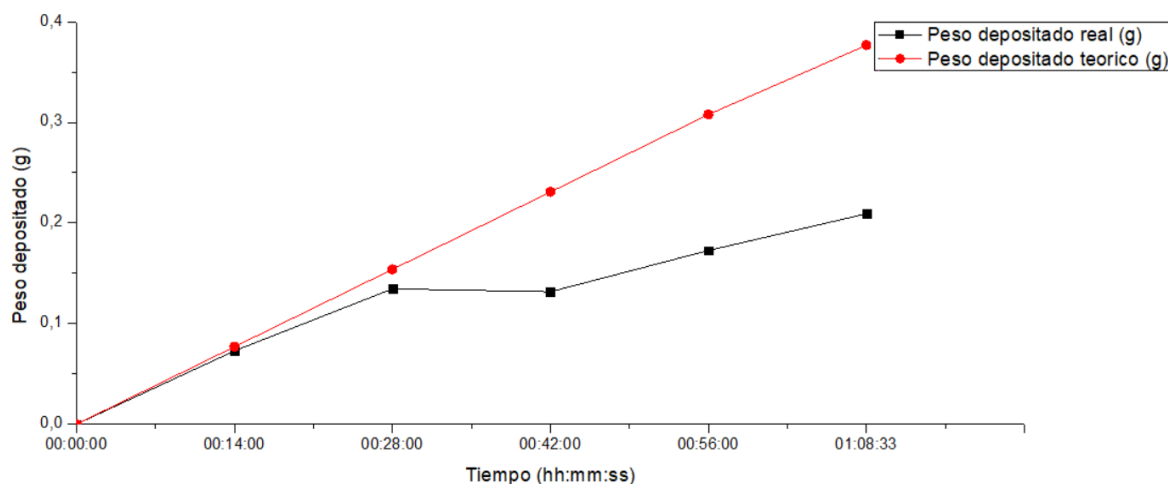


Figura 4-9: Peso depositado real y teórico a 60°C

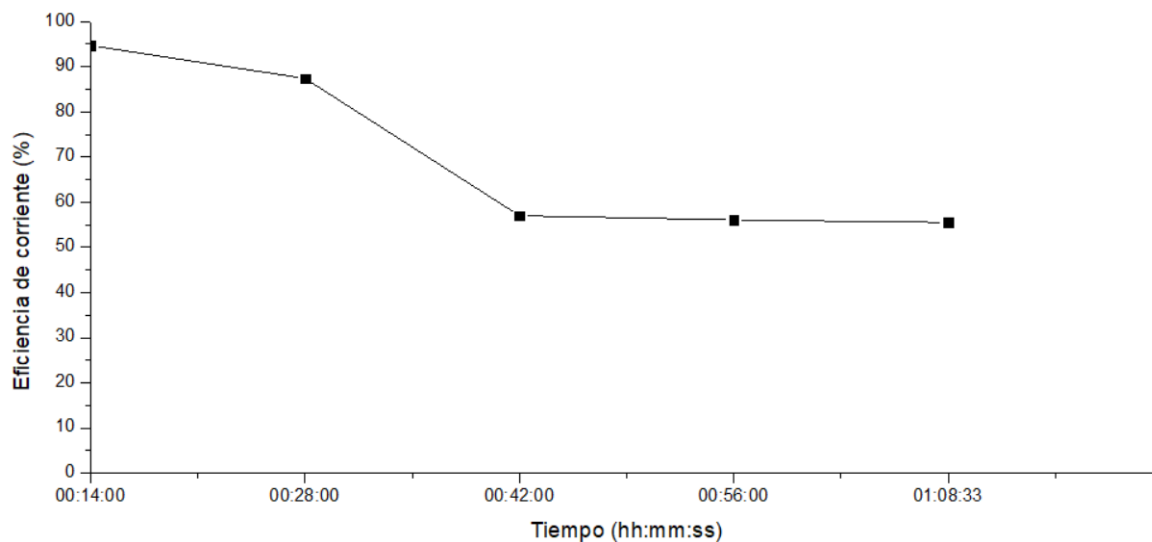


Figura 4-10: Eficiencia de la corriente a 60°C

4.4.4.2 Características del depósito obtenido a 60°C

El depósito generado a 60°C fue sustancialmente más uniforme, comparado con el depósito generado a temperatura ambiente, esto se notó desde el primer cátodo extraído al minuto 14. Al final del tiempo de deposición calculado por medio de la ecuación de Faraday, el material depositado se despegó fácilmente y mostró fragilidad, fue un depósito

liso y notablemente magnético cuando se le acercó un imán, propiedad presente en el cobalto (Figura 4-11). Así entonces pudo medirse su espesor, siendo éste de aproximadamente 90 micras, además se realizó un montaje en baquelita (Figura 4-12) con el fin de ver el depósito bajo el microscopio (Figura 4-13). Finalmente se realizó un análisis de difracción de rayos X (FRX) con el fin de conocer la pureza del depósito, y se encontró en éste un porcentaje de cobalto del 84,01%, acompañado de 9,32% de azufre, 2,68% de aluminio, 1,13% de manganeso, 1,07% de níquel y cantidades mínimas de otros elementos.

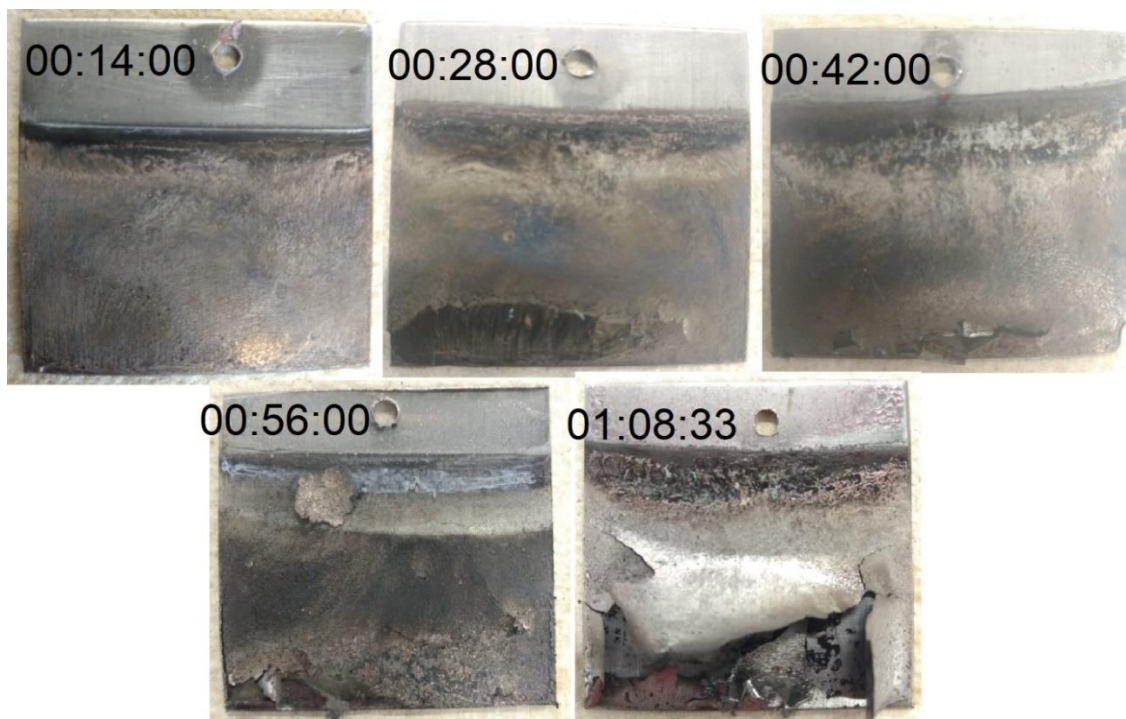


Figura 4-11: Depósito generado a 60°C



Figura 4-12: Montaje en baquelita del depósito generado a 60°C

Bajo el microscopio pudieron verse detalles del depósito (Figura 4-11), el cual expone formas botroidales en los bordes de la lámina, los cuales lograron verse mucho mejor cuando se le realizó un ataque químico con nital (ácido nítrico más alcohol), la uniformidad en el color del depósito obtenido también fue notable.

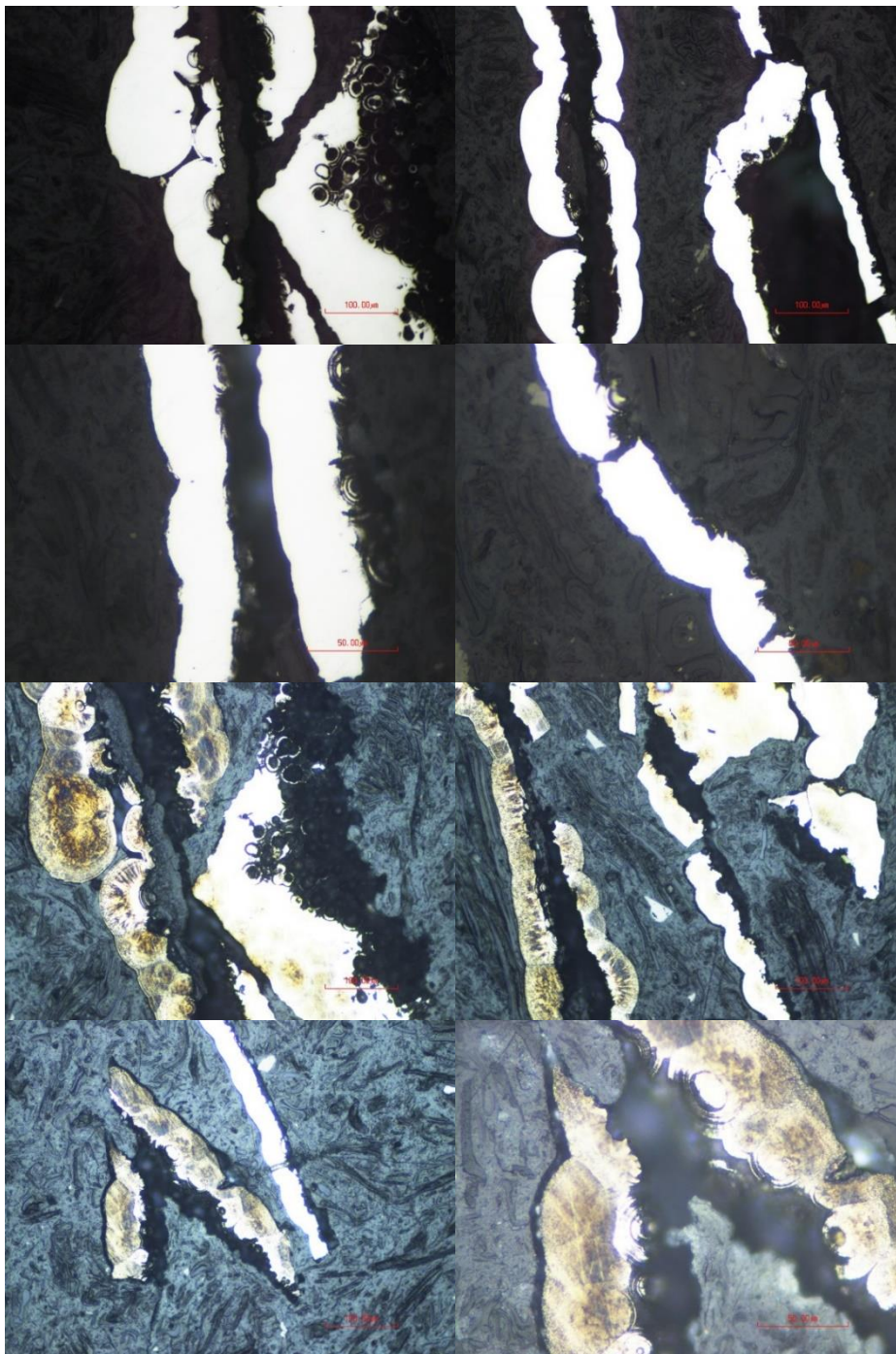


Figura 4-13: Depósito generado a 60°C bajo el microscopio

4.5 Conclusiones y recomendaciones

- La eficiencia de la corriente fue baja, y aunque era un resultado esperado, se sugiere que, en trabajos futuros, se exploren formas en la que ésta pueda ser mejorada.
- El depósito obtenido a 60°C resultó ser mejor en cuanto a pureza y morfología, si se compara con el obtenido a temperatura ambiente.
- Dados los resultados de pureza de los depósitos, es recomendable en el futuro, aplicar métodos para purificar la solución antes de realizar la electoobtención.

4.6 Bibliografía

- [1] J. P. Sánchez-echeverri, J. F. Betancur-pulgarín, and L. M. Ocampo-carmona, "Conminución y análisis granulométrico para un proceso de recuperación de cobalto a partir de baterías de teléfonos móviles," *Gestión y Ambient.*, vol. 19, no. 2, pp. 240–251, 2016.
- [2] C. Daniel and J. O. Besenhard, Eds., *Handbook of Battery Materials*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [3] N. Pradhan, P. Singh, B. C. Tripathy, and S. C. Das, "Electrowinning of cobalt from acidic sulphate solutions-effect of chloride ion," *Miner. Eng.*, vol. 14, no. 7, pp. 775–783, 2001, doi: 10.1016/S0892-6875(01)00072-3.
- [4] I. G. Sharma, P. Alex, A. C. Bidaye, and A. K. Suri, "Electrowinning of cobalt from sulphate solutions," *Hydrometallurgy*, vol. 80, no. 1–2, pp. 132–138, 2005, doi: 10.1016/j.hydromet.2005.08.003.
- [5] C. Erüst, A. Akcil, C. S. Gahan, A. Tuncuk, and H. Deveci, "Biohydrometallurgy of secondary metal resources: A potential alternative approach for metal recovery," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 88, no. 12, pp. 2115–2132, 2013, doi: 10.1002/jctb.4164.
- [6] P. Patnaik, S. K. Padhy, B. C. Tripathy, I. N. Bhattacharya, and R. K. Paramguru, "Electrodeposition of cobalt from aqueous sulphate solutions in the presence of tetra ethyl ammonium bromide," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 25, no. 6, pp. 2047–2053, 2015, doi: 10.1016/S1003-6326(15)63814-6.
- [7] M. Li, Z. Wang, and R. G. Reddy, "Cobalt electrodeposition using urea and choline chloride," *Electrochim. Acta*, vol. 123, pp. 325–331, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.01.052.

-
- [8] D. A. Bertuol, F. D. R. Amado, H. Veit, J. Z. Ferreira, and A. M. Bernardes, "Recovery of Nickel and Cobalt from Spent NiMH Batteries by Electrowinning," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 35, no. 12, pp. 2084–2092, 2012, doi: 10.1002/ceat.201200283.
- [9] G. Prabakaran and B. M. Trivedi, "Effect of sulfurdioxide on cobalt electrowinning," *Hydrometallurgy*, vol. 127–128, pp. 39–42, 2012, doi: 10.1016/j.hydromet.2012.06.016.
- [10] M. B. J. G. Freitas, V. G. Celante, and M. K. Pietre, "Electrochemical recovery of cobalt and copper from spent Li-ion batteries as multilayer deposits," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 10, pp. 3309–3315, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.131.
- [11] B. Panda, S. C. Das, and R. K. Panda, "Effect of added cobalt ion on electro-deposition of copper from sulfate bath using graphite and Pb-Sb anodes," *Hydrometallurgy*, vol. 95, no. 1–2, pp. 87–91, 2009, doi: 10.1016/j.hydromet.2008.04.018.
- [12] A. E. Elsherief, "Effects of cobalt, temperature and certain impurities upon cobalt electrowinning from sulfate solutions," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 33, no. 1, pp. 43–49, 2003, doi: 10.1023/A:1022938824111.
- [13] A. S. Pilla, M. M. E. Duarte, and C. E. Mayer, "Some aspects of removal of copper and cobalt from mixed ion dilute solutions," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 30, no. 7, pp. 831–838, 2000, doi: 10.1023/A:1003910830855.
- [14] "Model 1550, Switching DC Bench Power Supply with USB Charger Output 1-36V, 0-3A - B&K Precision." <https://www.bkprecision.com/products/power-supplies/1550-switching-dc-bench-power-supply-with-usb-charger-output-1-36v-0-3a.html> (accessed Apr. 25, 2020).
- [15] FactSage, "F*A*C*T - EpH-Web." <http://www.crct.polymtl.ca/ephweb.php> (accessed Aug. 25, 2020).
- [16] C. L. Mantell, *Ingeniería electro-química*, En español. Barcelona: Editorial Reverté S.A., 1980.

Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones generales

5.1 Conclusiones

El *screening* realizado a todas las cepas de *Af*, *Lf* y *At* mostraron una baja tolerancia de las bacterias acidófilas respecto al material catódico, por lo cual resultó inconveniente realizar una adaptación. Así entonces, la mejor opción para realizar una biolixiviación en material catódico o material con contenidos de cobalto es en dos pasos (*two-steps*).

Las bacterias tipo *At* demostraron ser excelentes productoras de ácido biogénico, desde el segundo día el pH se evidenció por debajo de 1 y continuó disminuyendo a lo largo del ensayo hasta llegar a cero, de la misma manera los sulfatos incrementaron, obteniéndose al final de la producción del ácido entre 110.000 y 120.000 p.p.m. de sulfatos. Lo cual corroboró la calidad de éste, siendo confiable para realizar una biolixiviación, no solo con el fin expuesto en esta tesis, sino con otros fines.

Los ensayos de biolixiviación mostraron que el ácido biogénico fue efectivo en cuanto al porcentaje de lixiviación de cobalto obtenido a partir del material catódico con contenido de aluminio, níquel, litio, cobalto y manganeso. Los resultados son alentadores y replicables, ya que el porcentaje de lixiviación promedio llegó al 97,7% Co.

La electroobtención permitió la obtención del cobalto en forma metálica, sin embargo, no fue un depósito de alta pureza, obteniéndose sólo un 84,01%.

Realizar un proceso con base hidrometalurgica con el fin de obtener cobalto a partir de celdas ion-litio en desuso es un acierto, dado que se aporta a las perspectivas del reciclaje de materiales e incluso de la recuperación de elementos a partir de otros desechos.

5.2 Recomendaciones

La electroobtención de cobalto a partir de una solución madre de sulfuro demostró ser mejor a 60°C que a temperatura ambiente, por lo cual es recomendable en futuros trabajos, realizar ensayos a más temperaturas, evaluando la calidad del depósito y su pureza, lo cual permitirá definir una temperatura óptima para realizar este procedimiento trascendental para obtener el cobalto en forma metálica.

La mejor pureza que se obtuvo en la electroobtención de cobalto fue de un 84,01%, un porcentaje bajo para un método electrolítico. Esto se debe a que el electrolito de cobalto es muy sensible a las impurezas metálicas entre las que se incluyen el hierro, níquel, cobre, magnesio y manganeso, dos de los cuales se encuentran entre los metales hallados en el material catódico (níquel y manganeso). Por este motivo, para futuras electroobteniones se recomienda realizar una extracción con solventes altamente selectiva antes de depositar el cobalto. Lo cual permitirá obtener un cobalto metálico de alta pureza fácilmente comercializable.

Anexo I: Tipos de baterías primarias

1 Baterías de zinc-carbono

Utiliza un ánodo de zinc, un cátodo de dióxido de manganeso y un electrolito de cloruro de amonio y/o cloruro de zinc disuelto en agua. El carbono (negro de acetileno) se mezcla con el dióxido de manganeso para mejorar la conductividad y retener la humedad. A medida que se descarga la celda, el zinc se oxida y el dióxido de manganeso se reduce [1].

2 Baterías de Magnesio y Aluminio

Utiliza una aleación de magnesio como ánodo, dióxido de manganeso como material de cátodo activo, mezclado con negro de acetileno para proporcionar conductividad, y un electrolito acuoso que consiste en perclorato de magnesio, con cromato de bario y litio como inhibidores de corrosión, e hidróxido de magnesio como agente tampón que mejora la capacidad de almacenamiento (pH de aproximadamente 8,5). La cantidad de agua en la celda es un factor crítico, ya que el agua participa en la reacción del ánodo y se consume durante la descarga [1].

3 Baterías de dióxido de manganeso alcalino

Los materiales activos en la celda de dióxido de manganeso alcalino, son dióxido de manganeso producido electrolíticamente, un electrolito alcalino acuoso y zinc metálico en polvo. El MnO_2 electrolítico, se usa en lugar del MnO_2 químico o el mineral natural debido a su mayor contenido de manganeso, su mayor reactividad y pureza. El electrolito es cáustico concentrado, y es generalmente KOH en el rango de 35 a 52%, lo que proporciona una mayor conductividad y una tasa reducida de gas hidrógeno. El zinc en polvo se usa para que el ánodo proporcione un área superficial grande, propiciando una capacidad de

alta velocidad (es decir, para reducir la densidad de corriente) y para distribuir las fases sólidas y líquidas de manera más homogénea (minimizando la polarización de transporte de masa del reactivo y el producto) [1].

4 Baterías de zinc / óxido de plata

Consta de tres componentes activos: ánodo de zinc metálico en polvo, cátodo de óxido de plata comprimido y solución electrolítica acuosa de hidróxido de potasio o sodio con sales de zinc disueltas. Los componentes activos están contenidos en una cubierta anódica, una lámina catódica, separados por una barrera y sellados con una junta [1].

5 Baterías de zinc / aire (configuración de botón)

Los tipos más familiares de sistemas alcalinos primarios son las baterías de zinc / dióxido de manganeso, zinc / óxido de mercurio y zinc / óxido de plata. Estos, típicamente, usan hidróxidos de potasio o sodio, en concentraciones de 25 a 40% en peso, como electrolito, que funciona principalmente como un conductor iónico y no se consume en el proceso de descarga [1].

6 Baterías de litio

Existen varios tipos de baterías de litio:

6.1 Baterías de litio / dióxido de azufre (Li/SO₂)

Utiliza litio como ánodo y un electrodo poroso de cátodo de carbono con dióxido de azufre como material de cátodo activo. Como el litio reacciona fácilmente con el agua, se utiliza un electrolito no acuoso, que consiste en dióxido de azufre y un disolvente orgánico, típicamente acetonitrilo, con bromuro de litio disuelto. La conductividad específica de este electrolito es relativamente alta y disminuye solo moderadamente con la disminución de la temperatura, proporcionando así una base para un buen rendimiento a alta velocidad y baja temperatura [1].

6.2 Baterías de litio / cloruro de tionilo (Li/SOCl_2)

Utiliza un ánodo de litio, un cátodo de carbono poroso y un electrolito no acuoso $\text{SOCl}_2:\text{LiAlCl}_4$. Se han empleado otras sales electrolíticas, como LiGaCl_4 para aplicaciones especializadas. El cloruro de tionilo es tanto el solvente electrolítico como el material del cátodo activo. Existen diferencias considerables en las formulaciones de electrolitos y las características de los electrodos. Las proporciones de ánodo, cátodo y cloruro de tionilo variarán según el fabricante y las características de rendimiento deseadas. Existe controversia significativa en cuanto a la seguridad relativa de los diseños con limitación de ánodo frente a los diseños con limitación de cátodo. Algunas celdas tienen uno o más aditivos electrolíticos. Se han utilizado catalizadores, polvos metálicos u otras sustancias en el cátodo de carbono o en el electrolito para mejorar el rendimiento [1].

6.3 Baterías de litio / oxiclورو (LiSO_2Cl_2)

La batería de litio / cloruro de sulfurilo (LiSO_2Cl_2) se suma a la batería de litio / cloruro de tionilo, que es el otro oxiclورو que se ha utilizado para baterías de litio primarias. La batería $\text{Li/SO}_2\text{Cl}_2$ tiene dos ventajas potenciales sobre la batería Li/SOCl_2 . La batería de $\text{Li/SO}_2\text{Cl}_2$ es similar a la batería de cloruro de tionilo que utiliza un ánodo de litio, un cátodo de carbono y el electrolito / despolarizador de LiAlCl_4 en SO_2Cl_2 [1].

6.4 Baterías de litio / dióxido de manganeso (Li/MnO_2)

Utiliza litio como ánodo y sales de litio que contienen electrolitos en un disolvente orgánico mixto, como carbonato de propileno y 1,2-dimetoxietano, y una forma de MnO_2 tratada térmicamente especialmente preparada para el material del cátodo activo [1].

6.5 Baterías de monofluoruro de litio / carbono $\{\text{Li}/(\text{CF})_n\}$

Los componentes activos de la celda son litio como ánodo y monofluoruro de policarbonato $(\text{CF})_n$ como cátodo. El valor de n es típicamente de 0,9 a 1,2. El monofluoruro de carbono es un compuesto intersticial, formado por la reacción entre el polvo de carbono y el gas flúor. Si bien es electroquímicamente activo, el material es químicamente estable en el electrolito orgánico y no se descompone térmicamente hasta los 400°C , lo que resulta en una larga vida de almacenamiento. Se han usado diferentes electrolitos; los electrolitos

típicos son hexafluorarsenato de litio (LiAsF_6) en δ -butirolactona (GBL) o tetrafluoroborato de litio (LiBF_4) en carbonato de propileno (PC) y dimetoxietano (DME) [1].

6.6 Baterías de litio / disulfuro de hierro (Li/FeS_2)

El sulfuro de hierro, tanto en las formas de monosulfuro (FeS) como de disulfuro (FeS_2), se ha considerado para su uso en baterías de litio de cátodo sólido. Solo la batería de disulfuro se ha comercializado debido a su ventaja de rendimiento debido a su mayor contenido de azufre y mayor voltaje. El electrodo monosulfuro tiene la ventaja de reducir la corrosión, una vida útil más larga y una meseta de voltaje único en comparación con el electrodo disulfuro, que se descarga en dos pasos. La batería Li/FeS_2 utiliza litio para el ánodo, disulfuro de hierro para el cátodo y yoduro de litio en una mezcla de solvente orgánico como electrolito [1].

6.7 Baterías de óxido de litio / cobre (Li/CuO) y oxifosfato de litio / cobre [$\text{Li}/\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$]

Utiliza litio como ánodo y óxido de cobre como cátodo, el cual se caracteriza por una alta energía específica y densidad de energía, ya que el óxido de cobre tiene una de las capacidades volumétricas más altas de los materiales prácticos de cátodo. Este tipo de batería también presenta una capacidad de almacenamiento prolongada con una baja tasa de autodescarga y operación en un amplio rango de temperatura [1].

6.8 Baterías de litio / óxido de plata y vanadio

Este tipo de baterías se ha desarrollado espacialmente para su uso en aplicaciones biomédicas. Funcionan con el litio como ánodo y el óxido de plata y vanadio (SVO) como cátodo, el SVO es producido por la reacción térmica de AgNO_3 y V_2O_5 , este material pertenece a la clase de bronce de vanadio y posee propiedades semiconductoras, se reduce química y electroquímicamente en un proceso de varios pasos en el que V^{+5} se reduce primero a V^{+4} en una reacción de dos pasos, seguido por la reducción de Ag^{+1} a Ag^0 y luego por la reducción parcial de V^{+4} a V^{+3} . Estos procesos tienden a superponerse y se observan mesetas en las curvas de descarga [1].

7 Baterías de electrolitos sólidos

Existen varios tipos de baterías de electrolitos sólidos:

7.1 Baterías de sal metálica Li/LiI(Al₂O₃)

Se usaron dos cátodos diferentes en estas celdas comerciales de estado sólido. El sistema de batería original utilizaba una mezcla de PbI₂ y Pb para el cátodo. Esto fue reemplazado por una mezcla de PbI₂, PbS y Pb. Un sistema más nuevo, con mayor densidad de energía, utilizaba una mezcla de TiS₂ y S como cátodo. También se han investigado otros materiales catódicos en celdas de este tipo. Incluyen As₂S₃ y varios otros sulfuros metálicos [1].

El electrolito sólido utilizado en estas celdas en estado sólido es una dispersión de yoduro de litio e hidróxido de litio con alúmina. El yoduro de litio puro tiene una conductividad de aproximadamente $10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. La conductividad del yoduro de litio se puede mejorar en varios órdenes de magnitud mediante la dispersión de cantidades sustanciales (≈ 50 por ciento en moles) de alúmina de alta superficie en el yoduro de litio. Se han informado conductividades de iones de litio de hasta $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en tales dispersiones a 25°C [1].

7.2 Batería de litio / yodo (LiI)

Utiliza litio como ánodo y poli-2-vinilpiridina (P2VP) como cátodo. Se consume litio y yodo, y su producto de reacción, el LiI precipita en la región entre los dos reactivos, pero éste no solo es el producto de descarga, sino que también sirve como separador entre celdas y electrolito. Las baterías de litio / yodo, disponibles comercialmente, tienen un ánodo sólido de litio y un cátodo polifásico que es en gran parte yodo. El yodo se hace conductivo mediante la adición de un material orgánico, los polímeros que contienen piridina se usan con mayor frecuencia para este propósito, siendo el P2VP el aditivo en todas las baterías comerciales. El contenido de yodo del cátodo disminuye durante la descarga de la batería, y el material del cátodo restante se endurece a medida que la batería se agota y, conforme avanza la descarga, la capa de yoduro de litio se vuelve más gruesa [1].

7.3 Baterías de Ag/RbAg₄I₅/Me₄Ni_n,C

Utilizan yoduro de plata de rubidio (RbAg₄I₅) como electrolito. Este material exhibe una conductividad iónica inusualmente alta, lo cual permite que la descarga de la batería se dé

a flujos de corriente mucho más altos que los disponibles con baterías basadas en LiI. Tanto el pentayoduro de tetrametilamonio como el enneayoduro han sido evaluados como agentes de cátodo activo, y los dos cátodos se comportan de manera similar, el cátodo Me_4NI_9 tiene el mayor contenido y actividad de yodo, lo que resulta en una mayor densidad de energía y capacidad de velocidad, la menor actividad de yodo del cátodo Me_4NI_5 da lugar a una menor tasa de autodescarga y, por lo tanto, mejores características de almacenamiento a largo plazo [1].

Bibliografía

- [1] D. Linden and T. B. Reddy, Handbook of batteries. 2002.

Anexo II: Tipos de baterías secundarias

1 Baterías de plomo ácido

Utiliza dióxido de plomo como material activo del electrodo positivo y plomo metálico, en una estructura porosa de alta superficie, como material activo negativo, normalmente, un electrodo positivo cargado contiene PbO_2 ortorrómbico y PbO_2 tetragonal. La preparación del precursor del material activo consiste en una serie de operaciones de mezclado y curado utilizando óxido de plomo ($\text{PbO}+\text{Pb}$), ácido sulfúrico y agua. El electrolito es una solución de ácido sulfúrico, con un peso específico de 1,28 de o 37% w/w de ácido en una condición completamente cargada [1].

2 Baterías de plomo-ácido reguladas por válvula (VRLA)

Se diferencian de las baterías de plomo-ácido, al contener una cantidad limitada de electrolito (electrolito “hambriento”) absorbido en un separador o inmovilizado en un gel. En la mayoría de los diseños, la capacidad de la celda está limitada por la cantidad de material activo positivo, el electrolito “hambriento” y el exceso de material activo negativo, que facilitan la recombinación del oxígeno producido durante la sobrecarga o la carga de “flotación” con el material activo negativo. Las válvulas resellables normalmente están cerradas para evitar la entrada de oxígeno desde el aire exterior, y el diseño de la presión de ventilación depende del fabricante y predominantemente de la forma y el material de la carcasa. Los diseños VRLA tienen dos formas habituales, una con electrodos enrollados en espiral (construcción de gelatina) en un recipiente cilíndrico y la segunda con placas planas en un recipiente prismático [1]. El electrolito se inmoviliza comúnmente de dos maneras:

- Electrolito absorbido: una esterilla altamente porosa y absorbente, fabricada con fibras de micro vidrio, está parcialmente llena de electrolito y actúa como separador y reservorio de electrolito [1].
- Electrolito gelificado: se agrega sílice ahumada al electrolito, endureciéndose en un gel. En las cargas posteriores, se pierde algo de agua, secando el gel hasta que se forma una red de grietas y fisuras entre los electrodos positivo y negativo, las aberturas creadas proporcionan el camino para la reacción de recombinación de oxígeno [1].

3 Baterías de electrodos de hierro

Los materiales activos de la batería de níquel-hierro son hierro metálico para el electrodo negativo, óxido de níquel para el positivo y una solución de hidróxido de potasio con hidróxido de litio para el electrolito, las reacciones generales de los electrodos dan como resultado la transferencia de oxígeno de un electrodo a otro [1].

4 Baterías industriales y aeroespaciales de níquel-cadmio

Son muy confiables, resistentes y de larga duración, que puede funcionar de manera efectiva a velocidades de descarga relativamente altas y en un amplio rango de temperaturas; tienen muy buenas propiedades de retención de carga, y pueden almacenarse durante largos períodos de tiempo en cualquier condición sin deterioro. Además, puede soportar tanto el abuso mecánico severo como el maltrato eléctrico, como sobrecarga, inversión y cortocircuito, el costo es más bajo que para cualquier otro tipo de acumulador alcalino; aun así, es más alto que el de una batería de plomo-ácido [1].

5 Baterías ventiladas de níquel-cadmio de placa sinterizada

Las celdas ventiladas de níquel-cadmio de placa sinterizada, en el estado descargado, consisten en placas planas de hidróxido de níquel positivo e hidróxido de cadmio negativo, separadas por materiales que actúan como barrera de gas y separador eléctrico, el electrolito, es normalmente, una solución de hidróxido de potasio al 31% que cubre completamente las placas y los separadores: por esta razón, las celdas ventiladas se denominan también "celdas inundadas", en el diseño de placa sinterizada, los materiales activos se mantienen dentro de los poros de una estructura de níquel sinterizado, el

hidróxido de níquel con hidróxido de cobalto del 3% al 10% es el material activo de la placa positiva, mientras que el hidróxido de cadmio es el material activo de la placa negativa, la electroquímica de la carga y descarga del electrodo positivo es bastante compleja y no se entiende bien, especialmente, respecto al papel que juega el cobalto en el material activo. Para simplificar, consideremos el papel del hidróxido de níquel en la reacción de carga-descarga [1].

6 Baterías portátiles selladas de níquel-cadmio

Los materiales activos de la batería sellada de níquel-cadmio son los mismos que para otros tipos de baterías de níquel-cadmio, cuando la celda está cargada. Usan el cadmio como electrodo negativo, oxihidróxido de níquel como electrodo positivo y una solución de hidróxido de potasio para el electrolito. Cuando la celda está descargada, el hidróxido de níquel es el material activo del electrodo positivo y el hidróxido de cadmio el negativo [1].

7 Baterías portátiles de hidruro de níquel-metal sellado

En estado cargado de la celda, el oxihidróxido de níquel es el electrodo positivo y el hidrógeno en forma de hidruro metálico es el electrodo negativo. Esta aleación de metal es capaz de experimentar una reacción reversible de absorción-desorción de hidrógeno a medida que la batería se carga y descarga, una solución acuosa de hidróxido de potasio es el componente principal del electrolito, y se utiliza una cantidad mínima de electrolito en este diseño de celda sellada, con la mayor parte del líquido absorbido por el separador y los electrodos, este diseño de "electrolito hambriento", es similar al de las baterías selladas de níquel-cadmio, y facilita la difusión de oxígeno en el electrodo negativo al final de la carga para la reacción de recombinación de oxígeno. Esta es esencialmente una construcción de celda seca, que es capaz de operar en cualquier posición. En este tipo de baterías, el oxihidróxido de níquel se reduce a hidróxido de níquel durante la descarga [1].

8 Baterías Industriales y de propulsión de Níquel-Metal Hidruro

Las reacciones químicas de las baterías de NiMH de gran propulsión son las mismas que en las aplicaciones portátiles pequeñas, el material activo en el electrodo positivo es hidróxido de níquel, y por lo general, el hidróxido de níquel tiene una red conductora compuesta de óxidos de cobalto y un colector de corriente que, comúnmente, es un

esqueleto de espuma de níquel, pero que alternativamente puede ser una matriz de fibra de níquel o puede producirse mediante la sinterización de fibras de níquel filamentosas [1].

El material activo en el electrodo negativo es una aleación capaz de almacenar hidrógeno, y generalmente del tipo AB₅ (LaCePrNdNiCoMnAl) o AB₂ (VTiZrNiCrCoMnAlSn), donde la designación "AB_x" se refiere a la relación de los elementos tipo A (LaCePrNd o TiZr), o tipo B (VNiCrCoMnAlSn). En cualquier caso, los materiales tienen microestructuras complejas, que permiten que las aleaciones de almacenamiento de hidrógeno operen en el ambiente agresivo dentro de la batería, en la cual la mayoría de los metales son termodinámicamente más estables como los óxidos [1].

Los materiales de hidruro metálico son conductores y se aplican a un colector de corriente, generalmente hecho de níquel perforado o expandido, o sustrato de espuma de níquel. Los colectores de corriente de cobre han surgido recientemente para aplicaciones de descarga de velocidad extremadamente alta. El electrolito también es similar a las pequeñas baterías portátiles de NiMH, predominantemente KOH 6 Molar en H₂O con un aditivo de LiOH [1].

Prácticamente todas las baterías de NiMH están selladas y utilizan el diseño de "electrolito hambriento", lo que permite un transporte rápido de gas a través del separador que es vital para la recombinación de gas. El separador en sí mismo suele ser un polipropileno humectable altamente poroso, o puede ser un compuesto de polipropileno/polietileno. En cualquier caso, el separador generalmente se humedece mediante un proceso de inserción que une un material como el ácido acrílico a las fibras base mediante un proceso energético como, por ejemplo, radiación, sin embargo, existen muchas variaciones dentro de los separadores utilizados por los fabricantes [1].

9 Baterías de níquel-zinc

Utiliza como electrodo positivo al electrodo de níquel / óxido de níquel (también conocido como electrodo de hidróxido de níquel / oxihidróxido de níquel) y como electrodo negativo al electrodo de zinc / óxido de zinc. Cuando la batería se sobrecarga, se produce oxígeno en el electrodo de níquel e hidrógeno en el electrodo de zinc. Estos gases pueden recombinarse para formar agua y, además, el oxígeno producido en el electrodo de níquel

durante la sobrecarga puede recombinarse con zinc metálico directamente en el electrodo de zinc. Si la batería se descarga en exceso, se forma hidrógeno en el electrodo de níquel y se puede producir oxígeno en el electrodo de zinc [1].

10 Baterías de níquel-hidrógeno

Es un híbrido que combina tecnologías de baterías y celdas de combustible. El electrodo positivo de óxido de níquel proviene de la celda de níquel-cadmio, y el electrodo negativo de hidrógeno de la celda de combustible de hidrógeno-oxígeno. Entre las características más destacadas son una larga vida útil que supera cualquier otro sistema de batería secundaria sin mantenimiento, alta energía específica (densidad de energía gravimétrica), alta densidad de potencia (capacidad de pulso o pico de potencia), tolerancia a sobrecargas y reversiones. Estas cualidades hacen que sea el subsistema de almacenamiento de energía más empleado en el campo aeroespacial (satélites de comunicaciones comerciales de órbita terrestre geosincrónica (GEO) y los satélites de órbita terrestre baja (LEO)). Además, recientemente se han iniciado programas para aplicaciones terrestres (sistemas fotovoltaicos independientes de larga duración) [1].

11 Baterías de óxido de plata

Se caracterizan por su alta energía específica y densidad de potencia. Sin embargo, el alto costo del electrodo de plata ha limitado su uso a aplicaciones donde la alta energía específica o la densidad de potencia es un requisito primordial, como en equipos médicos y electrónicos livianos, submarinos, torpedos y aplicaciones espaciales [1]. Existen tres tipos de baterías de óxido de plata:

11.1 Baterías de zinc / óxido de plata

Proporcionan la mayor energía por unidad de peso y volumen que cualquier otra batería secundaria acuosa disponible en el mercado. Pueden operar eficientemente a velocidades de descarga extremadamente altas y, exhiben una buena aceptación de carga a velocidades moderadas y baja autodescarga. Como desventajas se tienen la baja vida útil del ciclo (desde 10 hasta 250 ciclos profundos, según el diseño y el uso), disminución del rendimiento a bajas temperaturas, sensibilidad a la sobrecarga y alto costo. Se pueden obtener tasas de hasta 20 veces la capacidad nominal en baterías de plata-zinc

especialmente diseñadas debido a sus bajas impedancias internas, sin embargo, estas tasas a menudo deben estar limitadas en la duración del tiempo, debido a que un aumento de temperatura puede resultar potencialmente dañino dentro de las celdas [1].

11.2 Baterías de cadmio / óxido de plata

Tienen como características la alta densidad de energía y corta vida del sistema de plata / zinc y la larga vida útil del ciclo, pero la baja densidad de energía del sistema de níquel-cadmio. Su densidad de energía es aproximadamente 2 a 3 veces mayor que la de las baterías de níquel-cadmio, níquel-hierro o plomo-ácido, con una vida útil relativamente larga, especialmente durante el ciclo superficial. La retención de carga es excelente. Además, la capacidad de fabricar las celdas sin el uso de materiales magnéticos las ha convertido en la batería elegida para varios programas de satélites científicos. La principal desventaja de estas baterías es el costo, además, sus características de descarga a baja temperatura y sus propiedades de alta velocidad no son tan buenas como las del sistema plata-zinc [1].

11.3 Baterías de hierro / óxido de plata

Pueden proporcionar alta energía y capacidad de potencia con una larga vida útil bajo uso de descarga profunda. Son capaces de soportar sobrecargas y sobredescargas sin daños y pueden proporcionar una buena capacidad de mantenimiento con ciclismo. Como desventajas están el costo y la necesidad de administrar el gas y el agua en las aplicaciones de sobrecarga [1].

12 Baterías de litio recargables (temperatura ambiente)

Su objetivo es producir baterías que tengan alta densidad de energía, buena vida útil del ciclo y retención de carga, además de proporcionar este rendimiento de manera confiable y segura. La selección de componentes y diseños es necesariamente un compromiso para lograr el equilibrio óptimo, muchas de las características y criterios para la selección de estos componentes son similares a los de las celdas de litio primarias sin embargo, el proceso es aún más complejo para las baterías recargables, ya que las reacciones que

ocurren durante la recarga afectan todas las características y el rendimiento en ciclos posteriores [1]. Dentro de las baterías recargables de litio existen cinco tipos:

1. Celdas de cátodo sólido que utilizan compuestos de intercalación para el electrodo positivo, un electrolito orgánico líquido y un electrodo negativo de litio metálico [1].
2. Celdas de cátodo sólido que usan compuestos de intercalación para el electrodo positivo, un electrolito de polímero y un electrodo negativo de litio metálico [1].
3. Celdas que utilizan compuestos de intercalación para los electrodos positivo y negativo y un electrolito líquido o polimérico (celdas ion-litio) [1].
4. Celdas electrolíticas inorgánicas, que usan el solvente electrolítico o una pareja redox sólida para el material positivo y litio para el material activo negativo [1].
5. Celdas con ánodos de aleación de litio, electrolitos líquidos orgánicos o polímeros, y una variedad de materiales catódicos, incluidos los polímeros. Esta tecnología se ha utilizado principalmente en pequeñas celdas planas o de monedas [1].

13 Baterías de ion-litio

Los materiales de electrodo electroquímicamente activos en las baterías de iones de litio son un óxido de metal de litio para el electrodo positivo y carbono con sales de litio para el electrodo negativo, estos materiales se adhieren a un colector de corriente de lámina metálica con un aglutinante, típicamente fluoruro de polivinilideno (PVDF) o el copolímero fluoruro de polivinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-HFP), y un diluyente conductor, típicamente un carbono o grafito de alta superficie, los electrodos positivo y negativo están aislados eléctricamente por una película microporosa de separador de polietileno o polipropileno en productos que emplean un electrolito líquido, una capa de electrolito gel-polímero en baterías de gel-polímero, o una capa de electrolito sólido en baterías de estado sólido [1].

14 Baterías recargables de zinc / alcalinas / dióxido de manganeso

Son una consecuencia de la batería primaria zinc-carbono. El zinc se usa como ánodo y el dióxido de manganeso como cátodo durante la descarga, además de una solución de hidróxido de potasio como electrolito. El diseño original de esta batería recargable seguía de cerca el diseño cilíndrico de adentro hacia afuera de la batería primaria alcalina y conservaba sus ventajas de larga vida útil, buena densidad de corriente y seguridad,

además de un menor costo en comparación con otras baterías recargables y que se fabricó en un estado completamente cargado, sin embargo su comercialización no duró mucho, debido a que las celdas no estaban estrictamente limitadas con zinc y perderían su capacidad de recargarse debido a la expansión del cátodo; hoy en día se han hecho mejoras en cuanto al diseño, logrando limitar la capacidad del electrodo de zinc, por lo cual se mejoró su capacidad de carga [1].

Bibliografía

- [1] D. Linden and T. B. Reddy, Handbook of batteries. 2002.